N° d'ordre : 143

THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

Par

Pierre DELHAES

1re Thèse - Contribution à l'Étude des propriétés électroniques de carbones graphitiques

2me Thèse - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 20 Mai 1965, devant la Commission d'Examen

M. PACAULT, Professeur, Membre Correspondant de l'Institut — PRÉSIDENT

M. UEBERSFELD, Professeur . . . . . } EXAMINATEURS

M. RUAMPS, Professeur . . . . . } EXAMINATEURS

M. MARCHAND, Professeur . . . . . } EXAMINATEURS

1965

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

N° d'ordre : 143

THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

Par

Pierre DELHAES

1re Thèse - Contribution à l'Étude des propriétés électroniques de carbones graphitiques

2me Thèse - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 20 Mai 1965, devant la Commission d'Examen

M. PACAULT, Professeur, Membre Correspondant de l'Institut — PRÉSIDENT

M. UEBERSFELD, Professeur . . . . . } EXAMINATEURS

M. RUAMPS, Professeur . . . . . } EXAMINATEURS

M. MARCHAND, Professeur . . . . . } EXAMINATEURS

1965

N° d'ordre : 143

UNIVERSITE
de
BORDEAUX

FACULTE des SCIENCES

DOYEN HONORAIRE M. BRUS

DOYEN M. CALAS

PROFESSEURS HONORAIRES

MM.	DAURE	Recteur honoraire de l'Académie de Caen
	KASTLER	Professeur à la Sorbonne
	QUELET	Professeur à la Sorbonne
	PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mle	JOSIEN	Professeur à la Sorbonne

PROFESSEURS

MM.	DANGEARD	Botanique
	GENEVOIS	Chimie biologique et Physique végétale
	MILLOUX	Calcul infinitésimal
	CAU	Physique expérimentale
	BRUS	Chimie
	AVEL	Zoologie et physiologie animale
	ROUSSET	Physique générale
	ROGER	Mécanique rationnelle
	WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
	DUFRESNOY	Mathématiques générales
	LAFON	Physiologie générale
	BOUNHIOL	Biologie animale
	SERVANT	Physique
	CALAS	Chimie organique
	GAY	Minéralogie
	LAMARE	Géologie (remplacé par M. EMBERGER)
	PACAULT	Chimie physique
	SCHOELLER	Géologie
	DAVID	Biologie végétale
	COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
	CAMBAR	Biologie animale
	VIGNEAUX	Géologie
	PANOUSE	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
	RISS	Mathématiques
	GUIZONNIER	Physique
	DIEUZEIDE	Biologie générale
	HAGET	Zoologie expérimentale
	SEMIROT	Astronomie
	CHASTEL	Physique nucléaire

MM.	HAGENMULLER	Chimie minérale
	ALLARD	Chimie
	CREAC'H	Biologie animale S.P.C.N.
	LOUDETTE	Mécanique physique
	PATY	Chimie
	BORDES	Préhistoire
	SECHET	Botanique
	LAFARGUE	Physique - C.S.U. de Pau
	BAGANAS	Mathématiques
	VALENTIN	Radioélectricité
	ENNOUCHI	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	EYME	Botanique
	FRAINNET	Chimie organique
	RUAMPS	Physique électronique
	DESCHAMPS	Chimie - C.S.U. de Pau
	HOARAU	Chimie physique
	LALANDE	Chimie appliquée
	MARCHAND	Chimie
Mme	TISON	Calcul des probabilités
MM.	GOTTIS	Géologie approfondie
	LEMANCEAU	Chimie
	CLASTRE	Cristallographie physique
	BLONDEL	Mathématiques
	SOURISSEAU	Chimie M.P.C. - S.P.C.N.
	JOUSSOT-DUBIEN	Chimie M.P.C. - S.P.C.N.
	MAYER	Physique - C.S.U. de Pau
Mlle	FAURE-MURET	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
Mlle	LAFFITTE	Physique M.G.P.
MM.	ROCH	Physique
	LOCHET	Physique
	VALADE	Chimie organique
	VINDT	Biologie végétale
	REGNIER	Mathématiques
	DESTRIAU	Chimie
	PETIT	Physique corpusculaire
	CLIN	Géologie
	BARAUD	Chimie biologique
	EMBERGER	Géologie
	CARDO	Psychophysiologie
	SIMONOFF	Chimie physique
	BOTHOREL	Chimie
	CHARRU	Physique M.P.C.

MAITRES DE CONFERENCES HONORAIRES - M. de PUYMALY

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	BONASTRE	Chimie - C.S.U. de Pau
	LASCOMBE	Chimie
	RIMPAULT	Mathématiques

MM.	VINH MAU	Physique théorique
	BARETS	Biologie animale
	GROMB	Chimie - C.S.U. de Pau
	METTETAL	Biologie animale (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	HARDY	Chimie
	BERTHE	Mathématiques - C.S.U. de Pau
Mme	VINH MAU	Physique théorique
MM.	BOUSSEAU	Physique
	RIBEREAU-GAYON P.	Chimie organique
	DUBOST	Physique - C.S.U. de Pau
	DUPUY	Physique - C.S.U. de Pau
	MENRATH	Physique

CONSEILLER ADMINISTRATIF - M. LLORENS

MM.	VINH MAU	Physique théorique
	BARETS	Biologie animale
	GROMB	Chimie - C.S.U. de Pau
	METTETAL	Biologie animale (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	BEILON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	HARDY	Chimie
	BERTHE	Mathématiques - C.S.U. de Pau
Mme	VINH MAU	Physique théorique
MM.	BOUSSEAU	Physique
	RIBEREAU-GAYON P.	Chimie organique
	DUBOST	Physique - C.S.U. de Pau
	DUPUY	Physique - C.S.U. de Pau
	MENRATH	Physique

CONSEILLER ADMINISTRATIF - M. LACRIPS

A MES MAITRES

Monsieur le Professeur A. PACAULT
Membre correspondant de l'Institut

Monsieur le Professeur A. MARCHAND

A MA FEMME

A MES ENFANTS

AVANT - PROPOS

Ce travail a été effectué au département de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux que dirige Monsieur le Professeur PACAULT. Je suis heureux de lui exprimer ici mon attachement respectueux et ma plus vive reconnaissance pour les encouragements et les conseils dont il n'a cessé de me faire bénéficier,

Qu'il me soit permis de témoigner ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur MARCHAND qui me guida au cours de ce travail et dont l'aide précieuse et constante me fut toujours d'un grand secours.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur UEBERSFELD pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de venir juger ce travail dont il a assuré le parrainage au C.N.R.S.

Je prie Monsieur le Professeur RUAMPS, qui a bien voulu faire partie du jury de cette thèse, d'agréer ma très vive reconnaissance.

Je remercie enfin tous mes camarades, en particulier ceux appartenant au groupe de recherches sur les carbones, et tous les techniciens du laboratoire pour l'aide amicale et sympathique qu'ils m'ont toujours apportée.

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES DE CARBONES GRAPHITIQUES

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE - VARIATIONS THERMIQUES DU PARAMAGNETISME DE CARBONES PREGRAPHITIQUES 5

CHAPITRE I - APPAREILS ET METHODES DE MESURES 7

A - Les appareils de RPE 8
B - Les méthodes de mesure 9
1/ Facteur de décomposition spectrale
2/ Forme et largeur de la raie de résonance
3/ Intensité de la raie de résonance

CHAPITRE II - ETUDE EXPERIMENTALE 13

A - Les mesures de RPE à température ordinaire 14
1/ Etude du paramagnétisme à température ordinaire
2/ Etude de la largeur de la raie de résonance
B - Les variations thermiques des signaux de résonance 18

CHAPITRE III - PARAMAGNETISME THEORIQUE DES CARBONES PREGRAPHITIQUES 21

A - Calcul de la susceptibilité paramagnétique d'un gaz de porteurs de charges libres dans un solide 21
B - Modèle valable pour les carbones prégraphitiques 24
1/ Hypothèses sur lesquelles reposent le modèle
2/ Modèle du carbone turbostratique
C - Paramagnétisme des carbones prégraphitiques 32
1/ Modèle CT bidimensionnel
2/ Modèle CT tridimensionnel
3/ Comparaison avec le paramagnétisme d'un gaz bidimensionnel de porteurs de charges

CHAPITRE IV - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX 37

A - Comparaison des variations thermiques théoriques et expérimentales du paramagnétisme 37
1/ Etude du coke HTT = 1520°C (D = 1 h 30 mn)
2/ Etude des cokes appartenant au groupe A
3/ Etude des cokes appartenant au groupe B

Pages

B - Discussion des résultats 42
1/ Evolution du déficit électronique
2/ Comparaison avec les résultats obtenus à partir du diamagnétisme
3/ Etude en fonction des données cristallographiques
4/ Validité du modèle utilisé
C - Interprétation du phénomène de graphitation 50
1/ Début du processus de graphitation
2/ Développement de la structure bidimensionnelle
3/ Passage du carbone "bidimensionnel au carbone "tridimensionnel".
4/ Développement de la structure tridimensionnelle
D - Conclusion 52

DEUXIEME PARTIE - INFLUENCE DU BORE SUR LES PROPRIETES ELECTRONIQUES DES CARBONES 57

CHAPITRE I - GENERALITES 59

A - Intérêt de la substitution du bore dans les carbones 59
B - Méthodes d'introduction du bore et résultats antérieurs 60
1/ Introduction du bore au cours de la formation du carbone
2/ Introduction du bore après carbonisation et avant graphitation
3/ Introduction du bore dans un carbone déjà graphité
C - Propriétés électroniques et structurales étudiées 62
1/ La susceptibilité diamagnétique
2/ Le coefficient de Hall
3/ La résistivité et la magnétorésistance
4/ Etude par diffraction des rayons X

CHAPITRE II - PROPRIETES ELECTRONIQUES D'UN PYROCARBONE BORE..... 65

A - Préparation des échantillons 65
B - Résultats expérimentaux 66
1/ Etude par diffraction des rayons X
2/ Etude de l'effet Hall, de la résistivité et de la magnétorésistance
3/ Etude par RPE
C - Interprétation des résultats 73
1/ Effet Hall, résistivité et magnétorésistance
2/ Résonance paramagnétique électronique
D - COnclusion 78

Pages

CHAPITRE III - PROPRIETES ELECTRONIQUES D'UN COKE DE BRAI, DOPE AU BORE, EN COURS DE GRAPHITATION 79

A - Préparation de cokes de brai dopés au bore 79
1/ Méthode d'introduction du bore dans le coke de brai
2/ Dosage du bore
3/ Temps de traitement et de retraitement à la température HTT

B - Résultats expérimentaux 81
1/ Taux de bore
2/ Etude par diffraction des rayons X
3/ Susceptibilité diamagnétique
4/ Susceptibilité paramagnétique
5/ Effet Hall

C - Interprétation des résultats 89
1/ Variations thermiques du diamagnétisme
2/ Déterminations à partir du diamagnétisme
3/ Effet Hall
4/ Paramagnétisme

D - Conclusion 98
1/ Validité du modèle théorique
2/ Efficacité du dopage

CHAPITRE IV - PROPRIETES ELECTRONIQUES D'UN GRAPHITE POLYCRISTALLIN DOPE AU BORE 101

A - Résultats expérimentaux 101
1/ Diamagnétisme
2/ Paramagnétisme et facteur de décomposition spectrale
3/ Effet Hall et magnétorésistance

B - Interprétation des résultats 114
1/ Modèle théorique utilisé
2/ Interprétation du diamagnétisme
3/ Interprétation du paramagnétisme
4/ Interprétation de l'effet Hall
5/ Interprétation de la magnétorésistance
6/ Interprétation du facteur de décomposition spectrale

C - Conclusion 135
1/ Efficacité du dopage au bore
2/ Comparaison entre les propriétés électroniques d'un monocristal de graphite et celles d'un graphite polycristallin
3/ Influence du dopage au bore sur les propriétés électroniques

CONCLUSION 143

INTRODUCTION

Un des caractères fondamentaux de la recherche est la transformation continuelle de l'objet d'étude en instrument d'investigation. Tel fut le cas de la résonance paramagnétique électronique. Dès la mise en évidence du phénomène, les premiers expérimentateurs étudièrent le paramagnétisme des ions de transition, et des molécules, atomes ou ions possédant un moment magnétique dans leur état fondamental. Puis, le champ d'application de cette nouvelle technique s'est étendu : on s'est efforcé de créer un paramagnétisme plus ou moins durable au moyen d'excitations physiques ou de réactions chimiques. C'est ainsi qu'INGRAM et UEBERSFELD découvrirent que la pyrolyse d'une substance organique fournit une matière présentant un paramagnétisme important.

La mise en évidence de ces centres paramagnétiques vint apporter des éléments nouveaux au problème de la graphitation, processus très particulier au cours duquel une substance passe par toute une série de structures correspondant à des types divers de solides : la molécule organique initiale est un solide moléculaire qui, après la carbonisation, devient un semi-conducteur. Ce dernier évolue à son tour et tend vers les caractéristiques semi-métalliques du graphite.

Le phénomène de graphitation est caractérisé en particulier par le développement de grands ensembles aromatiques où les électrons σ assurent la cohésion de l'édifice moléculaire et où chaque atome de carbone fournit un électron π délocalisé sur toute la surface graphitique. L'évolution de certaines propriétés électroniques au cours de la graphitation peut être expliquée par la délocalisation progressive de ces électrons π . C'est ainsi que MARCHAND a montré que le diamagnétisme des carbones croît d'une manière rapide quand les niveaux d'énergie électronique π deviennent assez nombreux pour constituer une bande d'énergie. En s'appuyant sur les résultats théoriques de LANDAU , relatifs à un gaz d'électrons régis par la statistique de FERMI-DIRAC, MARCHAND a interprété le diamagnétisme extrêmement important

présent dans les carbones prégraphitiques et le graphite.

Un paramagnétisme de même nature, quoique masqué par le diamagnétisme, devait aussi exister dans ces carbones. A la suite des premières études effectuées par RPE sur des substances pyrolysées à basse température, on a en effet bien vérifié l'existence d'un paramagnétisme d'intensité variable qui se manifeste tout au long du processus de graphitation. Mais la nature de ce paramagnétisme restait fort mal définie. Dans certains cas, il semblait dû à des centres localisés (paramagnétisme de CURIE) et dans d'autres cas, il apparaissait lié aux électrons de conduction (paramagnétisme de PAULI). C'est pourquoi il nous a paru intéressant de suivre avec précision l'évolution du paramagnétisme de carbones en cours de graphitation et d'en déterminer la nature. Pour ce faire, nous avons systématiquement étudié les variations thermiques des signaux de résonance et nous avons cherché à rendre compte des faits expérimentaux au moyen d'un modèle phénoménologique représentant la densité des niveaux d'énergie électronique. Cet ensemble de recherches est exposé dans la première partie de ce travail.

Nous avons ensuite essayé d'aborder le problème de la graphitation d'une manière différente : nous avons volontairement perturbé la population des niveaux d'énergie électronique des carbones en introduisant du bore dans le réseau graphitique. La substitution d'un atome de carbone par un atome de bore crèe en effet un déficit électronique puisque le bore possède un électron de valence de moins. L'étude de la modification des propriétés électroniques ainsi provoquées par "dopage" permet en général de préciser la forme des bandes d'énergie électronique des solides, et, dans le cas particulier des carbones, devait fournir des renseignements sur l'évolution de ces bandes d'énergie au cours de la graphitation.

Les travaux antérieurs dans ce domaine étaient peu nombreux et leur analyse montre que seule une partie du bore semble se placer en position de substitution dans le réseau graphitique. Aussi pour obtenir des résultats intéressants il nous a paru nécessaire d'étudier les différentes possibilités de dopage et leur efficacité respective.

Dans les carbones prégraphitiques et les graphites que nous avons étudiés, nous avons donc introduit le bore à des stades variables du processus de graphitation. En outre, nous avons étudié simultanément sur ces carbones un ensemble de caractéristiques

structurales et de propriétés électroniques (paramagnétisme, diamagnétisme, effet Hall et magnétorésistance). Seule en effet, la confrontation des différentes propriétés peut permettre de connaître l'exacte influence du bore et donner des informations complémentaires sur les bandes d'énergie des solides étudiés. Cette tentative constitue la seconde partie de notre travail.

Nous espérons avoir ainsi apporté une contribution intéressante à la compréhension des propriétés des carbones prégraphitiques et du processus de graphitation.

PREMIERE PARTIE

VARIATIONS THERMIQUES DU PARAMAGNETISME DE CARBONES PREGRAPHITIQUES

CHAPITRE I

APPAREILS ET METHODES DE MESURES

La résonance paramagnétique électronique peut être à la fois considérée comme une branche de la spectroscopie et comme une technique permettant de mettre en évidence le paramagnétisme de la matière.

Le but de la spectroscopie est essentiellement de déterminer la position des niveaux d'énergie des corpuscules par l'analyse des radiations qui permettent des transitions entre les différents niveaux d'énergie quantifiés. La relation fondamentale bien connue est :

$$h\nu = \Delta E \qquad (1)$$

où h est *la constante de PLANCK*
ν *la fréquence de la radiation*
ΔE *la différence d'énergie entre l'état initial et l'état excité.*

En présence d'un champ magnétique, uns substance possédant un moment magnétique voit son énergie modifiée : le champ magnétique lève la dégénérescence des niveaux d'énergie électronique fondamentaux. On peut montrer que la différence d'énergie ΔE entre deux sous niveaux adjacents est égale à :

$$\Delta E = g_s \mu_B H \qquad (2)$$

où μ_B est *l'unité quantique de moment magnétique ou magnéton de BOHR*

g_s est *le facteur de décomposition spectrale*

H est *le champ magnétique appliqué.*

En rapprochant les équations (1) et (2) on voit que pour qu'il y ait absorption ou émission de rayonnement par la matière, il faut que :

$$h\nu = g_S \mu_B H \qquad (3)$$

La relation (3) exprime la condition de résonance pour une substance paramagnétique placée dans un champ magnétique H. Ce phénomène, découvert il y a vingt ans par ZAVOÏSKY (1) est aujourd'hui parfaitement connu (2) (3) (48). Aussi ne développerons-nous pas ici la théorie de la résonance paramagnétique électronique.

L'étude de la résonance dans les carbones semble, de prime abord, particulièrement simple. On ne détecte en effet qu'une seule raie de résonance sans structure fine ni hyperfine (le carbone 12 ne possède pas de moment magnétique nucléaire). La mesure de l'aire comprise sous la courbe de résonance (1) qui est proportionnelle au paramagnétisme de l'échantillon, est l'une des informations essentielles que l'on peut obtenir. C'est pourquoi nous nous sommes principalement attachés à effectuer de telles mesures quantitatives. Il apparaît d'ailleurs que pour obtenir des renseignements plus précis sur la structure électronique de la substance étudiée, il est nécessaire de connaître l'origine du paramagnétisme observé : à cet effet, une étude en fonction de la température est indispensable.

Nous allons décrire sommairement les deux appareils de RPE, équipés de dispositifs de variation thermique, que nous avons utilisés. Nous indiquerons ensuite comment ont été effectuées les mesures permettant de déterminer la susceptibilité paramagnétique d'un échantillon.

A - LES APPAREILS DE RPE

Les études théoriques montrent que la sensibilité d'un spectromètre est d'autant plus grande que la fréquence de l'onde électroma-

(1) *On appelle courbe d'absorption, ou plus généralement courbe de résonance, la courbe représentant, en fonction du champ magnétique H, l'intensité du rayonnement absorbé par RPE.*

gnétique utilisée est élevée (2) (4). Cependant, la condition de résonance lie l'intensité du champ magnétique à la fréquence du rayonnement et il n'est pas possible en pratique de produire un champ magnétique qui soit à la fois très intense, très stable et très homogène. En outre, d'autres nécessités techniques telles que la place et le volume occupés par l'échantillon ont conduit les expérimentateurs à utiliser en général les ondes ultra hertziennes et en particulier la gamme des 3 cm de longueur d'onde; le champ magnétique est alors de quelques milliers de gauss. C'est le cas des deux appareils décrits ici.

Le premier spectromètre comprend un banc d'hyperfréquence PHILIPS et un électro-aimant VARIAN. Il est équipé d'un dispositif de détection de phase fonctionnant à basse fréquence (800 cycles) qui permet d'obtenir la dérivée première de la courbe d'absorption. L'ensemble du montage électronique : stabilisation du klystron amplificateur du courant de balayage et détecteur de phase, a été construit au laboratoire (5). Cet appareil a été équipé d'une double cavité de résonance et de deux paires de bobines de balayage permettant de comparer l'intensité des signaux à température ordinaire. Plusieurs cavités de résonance (Modèle TE_{011}) ont également été construites (6) pour effectuer des mesures à la température de l'azote liquide et à des températures variables pouvant atteindre 700°K grâce à des dispositifs de circulation d'azote gazeux chauffé ou refroidi (5).

Le second spectromètre est un appareil commercial VARIAN dont les accessoires essentiels sont une double cavité de résonance et un dispositif de variation thermique. Signalons que cet appareil est environ vingt fois plus sensible que le précédent.

B - LES METHODES DE MESURES.

Le phénomène de résonance paramagnétique électronique est caractérisé par trois facteurs essentiels : la position, la forme et l'intensité de la raie de résonance.

1°) Facteur de décomposition spectrale.

Pour une fréquence excitatrice donnée ν_0 la position

de la raie est caractérisée par un champ magnétique de résonance : $H_0 = h\nu_0/g_S\mu_B$ que l'on mesure d'une manière précise soit avec une sonde protonique (1) soit avec une sonde de Hall (2) (dispositif utilisé sur le spectromètre VARIAN). Le champ magnétique mesuré pour la substance examinée est comparé à celui correspondant à un étalon dont le facteur de décomposition spectrale est connu. Il est nécessaire d'opérer dans les mêmes conditions expérimentales, aussi des mesures précises nécessitent-elles l'emploi d'une double cavité permettant l'étude simultanée des signaux de résonance fournis par la substance étudiée et par l'étalon. On détermine ainsi le facteur de décomposition spectrale g_S qui est un tenseur du second ordre dépendant de la structure cristallographique du cristal étudié ainsi que de la nature des interactions entre l'électron célibataire et son environnement. Lorsque la mesure est effectuée, comme c'est souvent le cas pour les carbones, sur une poudre polycristalline, on ne peut atteindre que la valeur moyenne $\bar{g}_S$.

2°) Forme et largeur de la raie de résonance

Les formes les plus classiques des courbes de résonance sont celles de Lorentz et de Gauss; cependant les courbes expérimentales ont rarement une forme pure de ce type. Pour connaître avec précision l'aire comprise sous la courbe d'absorption, il est nécessaire d'analyser sa forme. Nous avons employé la méthode décrite par SINGER (7) où les écarts entre les largeurs des courbes expérimentale et théorique sont représentées graphiquement (5) (Voir 2ème Partie, Figure 4).

La courbe de résonance observée peut devenir asymétrique lorsque l'échantillon soumis au rayonnement électromagnétique est conducteur. Il a été montré théoriquement (8) et expérimentalement (9) que pour un échantillon de dimensions supérieures à la profondeur de pénétration du rayonnement la raie de résonance est plus ou moins modifiée suivant la vitesse de diffusion des électrons à l'intérieur de l'échantillon.

(1) Mesure fondée sur la résonance magnétique nucléaire du proton.
(2) Mesure fondée sur l'effet Hall dans un semi-conducteur.

C'est ainsi que des raies de résonance de forme "dysonienne" se rencontrent dans le cas du graphite (10) et de certains carbones pré-graphitiques. Pour obtenir une courbe de résonance symétrique il est nécessaire de broyer l'échantillon jusqu'à ce que les dimensions des grains soient inférieures à la profondeur de pénétration, et parfois de le mélanger à une substance isolante (silice, alumine ou paraffine) pour éviter les contacts électriques entre grains.

On caractérise une courbe de résonance symétrique par sa "largeur à mi-hauteur" (ou sa largeur entre points d'inflexion) qui est, en l'absence de saturation, inversement proportionnelle aux temps de relaxation spin-spin ou spin-réseau. La mesure de la largeur de raie permet d'obtenir en principe des renseignements complémentaires de ceux fournis par la mesure du paramagnétisme.

3°) Intensité de la raie de résonance.

La théorie de la RPE montre que l'aire comprise entre l'axe des abscisses et la courbe de résonance est proportionnelle à la susceptibilité paramagnétique de l'échantillon (2) (11).

Toutes nos mesures de paramagnétisme ont été faites par référence à des échantillons de DPPH (diphényl picryl hydrazyle) dont la pureté parfaite est contrôlée par des mesures de susceptibilité magnétique statique (6). La comparaison des aires comprises sous les courbes de résonance du DPPH et de la substance étudiée conduit à une valeur correcte du paramagnétisme de celle-ci à condition que les facteurs de décomposition spectrale des deux corps soient voisins.

Lorsque le signal de résonance a une forme lorentzienne, il suffit de mesurer, sur la courbe dérivée de la courbe d'absorption, la hauteur du signal D et sa largeur entre les deux extremums S; on montre que l'aire de la courbe primitive est proportionnelle au produit $D.S^2$ (5). Quand la courbe de résonance n'est pas de forme lorentzienne, une double intégration graphique est nécessaire pour passer de la courbe dérivée (fournie par le spectromètre) à l'aire comprise sous la courbe d'absorption. La mesure est alors affectée d'une incertitude plus importante. Aussi utilisons-nous en général le premier procédé de mesure même quand la courbe expérimentale n'est pas exactement de forme lorentzienne.

Suivant les conditions d'utilisation du spectromètre, plusieurs causes peuvent perturber la mesure. Cependant l'emploi d'une double cavité de résonance permet d'éliminer l'influence variable de quelques paramètres expérimentaux tels que le coefficient de couplage ou le facteur de surtension de la cavité de mesure (5). En définitive, nous pouvons dire que la détermination du paramagnétisme d'une substance est difficile et que la précision des mesures n'est pas très grande. Elle varie de 10 % dans les meilleurs cas, à 100 % environ dans les cas les moins favorables. Mais l'avantage incontestable de la RPE réside en ce qu'elle est la seule technique permettant d'atteindre les faibles paramagnétismes (tels que ceux des carbones graphitiques) et de les mesurer indépendamment du diamagnétisme existant.

° ° °

CHAPITRE II

ETUDE EXPERIMENTALE

°
° °

La transformation progressive, sous l'effet de la température, d'une substance organique en graphite peut être divisée en deux étapes principales :

- La pyrolyse de la matière organique initiale; elle s'effectue à une température inférieure à 500°C et donne une substance carbonisée qu'un traitement thermique ultérieur, vers 1000°C environ, transforme en carbone, appelé alors "carbone de basse température".
- La graphitation : elle commence quand la température de traitement est supérieure à 1000°C et se poursuit quand cette température augmente. C'est pourquoi on a pris l'habitude de caractériser un carbone par sa plus haute température de traitement (HTT). Une revue de l'ensemble des travaux (12) montre qu'une interprétation satisfaisante du processus de graphitation se heurte à deux problèmes principaux :

1- Définition des "facteurs de graphitation" : la première difficulté est de choisir une variable caractéristique permettant de définir sans ambiguité la structure d'un carbone en cours de graphitation. En effet, en dehors de la température de traitement, d'autres facteurs tels que l'atmosphère du four au cours du traitement thermique, la vitesse de croissance de la température du four, la durée du traitement ou la présence d'un catalyseur de graphitation ont une influence certaine sur la graphitation.

2- Interprétation des données expérimentales : l'étude des propriétés électroniques devrait apporter des informations

permettant de connaître la répartition des niveaux d'énergie électronique des carbones prégraphitiques. Cependant, ces solides, macroscopiquement homogènes, possèdent une structure cristallographique mal définie et l'expérience a montré qu'il est nécessaire d'étudier plusieurs propriétés électroniques (13) sur un même échantillon, d'établir des corrélations entre elles et de les rapprocher des données structurales pour espérer connaître l'évolution de la structure des bandes d'énergie et comprendre le processus de graphitation.

Une étude approfondie du processus de graphitation a donc été entreprise dans notre laboratoire. On a montré que, parmi les facteurs influençant la graphitation, la durée du traitement thermique joue un rôle essentiel (14). En prenant soin d'éliminer tous les autres paramètres qui peuvent influer sur la vitesse de graphitation, la cinétique du phénomène a été suivie par l'intermédiaire des propriétés électroniques et structurales. L'étude aux Rayons X a permis de connaître l'espacement moyen (d_{002}) entre les plans graphitiques et leur dimension apparente (L_a) (15). Le diamagnétisme (16), l'effet Hall et la magnétorésistance (17) ont aussi été étudiés. Le présent travail se rapporte à l'évolution du paramagnétisme au cours de la graphitation. Nous allons tout d'abord exposer l'ensemble des résultats obtenus par RPE à température ordinaire. Puis, nous montrerons l'intérêt de l'étude du paramagnétisme en fonction de la température que nous avons ensuite effectuée.

A - LES MESURES DE RPE A TEMPERATURE ORDINAIRE.

Rappelons tout d'abord l'origine des échantillons : le matériau de départ est un coke de brai fabriqué à 1100°C (coke du groupe français d'étude des carbones), purifié à l'acide chlorhydrique et dégazé à 550°C. Les échantillons sont ensuite portés à leur plus haute température de traitement (comprise entre 1420°C et 2850°C) dans un four à résistance de graphite sous courant d'argon (16). La durée D de traitement varie de dix minutes à quinze jours.

1°) Etude du paramagnétisme à température ordinaire

Pour évaluer le paramagnétisme des échantillons avec

précision, il est nécessaire de connaître la forme des courbes de résonance. Leur étude nous a permis de constater que :

- Lorsque HTT est inférieure à 2000°C et que la durée D ne dépasse pas trois heures, la forme du signal de résonance est à peu près lorentzienne. Si le temps de traitement est supérieur à trois heures, les ailes de la courbe de résonance sont plus larges que celles d'une courbe de Lorentz.

- Les échantillons traités au-dessus de 2000°C présentent des raies de résonance légèrement asymétriques par suite de l'augmentation de conductivité des carbones : la profondeur de pénétration de l'onde de haute fréquence n'est plus négligeable devant la dimension des particules (environ 20 μ).

L'incertitude sur la mesure de l'aire de la courbe de résonance est donc plus importante pour ces échantillons. Les valeurs expérimentales de la susceptibilité paramagnétique χ_p sont rassemblées dans le Tableau I. A l'exception des carbones traités à 1520°C (température au-dessous de laquelle aucun paramagnétisme n'est décelable par RPE) les échantillons peuvent être classés en deux groupes :

Le groupe A : les cokes traités à 1620°, 1720° et 1820° C dont le paramagnétisme semble tendre vers une limite commune quand D devient grand. Cette limite est voisine de $(0,4 \pm 0,2)\ 10^{-8}$ u.e.m. CGS par gramme à température ordinaire.

Le groupe B : les cokes traités à 1920°, 2030°, 2230° et 2850° C. Les courbes représentant la variation du paramagnétisme en fonction de D ont également une asymptote commune :
$\chi_p = (1,2 \pm 0,2)\ 10^{-8}$ u.e.m. CGS par gramme. Cette valeur est pratiquement identique à celle de la susceptibilité paramagnétique du graphite à température ordinaire. Les échantillons traités à 1920°C constituent la transition entre ces deux groupes (17).

D / HTT°C	IO mn	40 mn	I h 30	3 h	6 h	24 h	48 h
I520		0,I5	I,00	0,70	0,25		I,00
I620	2,IO	3,70	3,20	I,70	0,60	0,50	
I720	3,40	4,40	2,55	0,90	0,70	0,80	
I820	I,80		I,90	I,00	0,60		
I920	3,30	2,30	I,35	I,20			
2030	3,00	I,40	I,20				I,IO
2230	I,00	I,40	I,IO	I,20	I,00	I,20	
2850	0,75	I,IO	I,I5	I,30			

Cokes de brai GFEC

Susceptibilité paramagnétique($\chi_p . IO^8$ u.e.m.CGS par g) à 295°K (Précision moyenne des mesures $\Delta\chi_p = \pm$ 0,2.IO^8 u.e.m. CGS par g.)

TABLEAU I

Sur la Figure 1 nous avons représenté l'évolution du paramagnétisme en fonction de la durée de traitement, pour un échantillon caractéristique de chaque groupe : HTT = 1720° et HTT = 2230°C . L'examen des résultats relatifs au groupe A fait apparaître à chaque HTT un maximum de paramagnétisme suivi d'une rapide décroissance quand D augmente. Le maximum semble correspondre à un temps de traitement d'autant plus court que la température est élevée. Il est probable que pour les échantillons du groupe B le maximum existe également mais qu'il correspond à des temps de traitement trop brefs pour être observables.

En choisissant une durée de traitement fixe, par exemple D = 1 heure 30, on peut représenter la variation du paramagnétisme

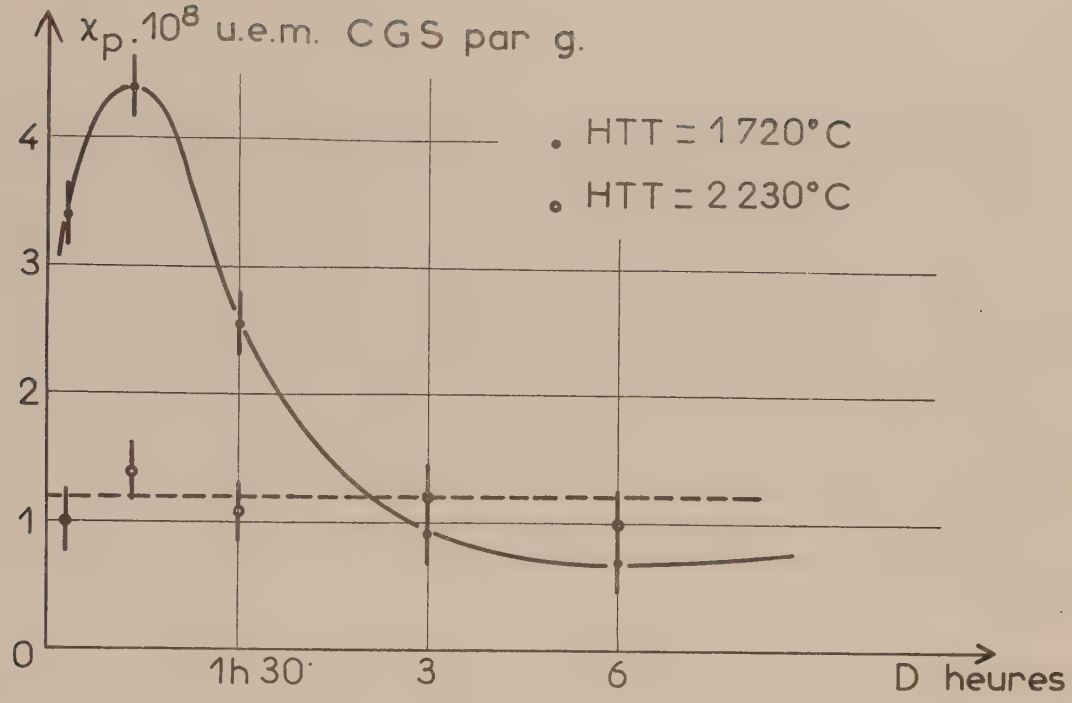


Figure. 1.

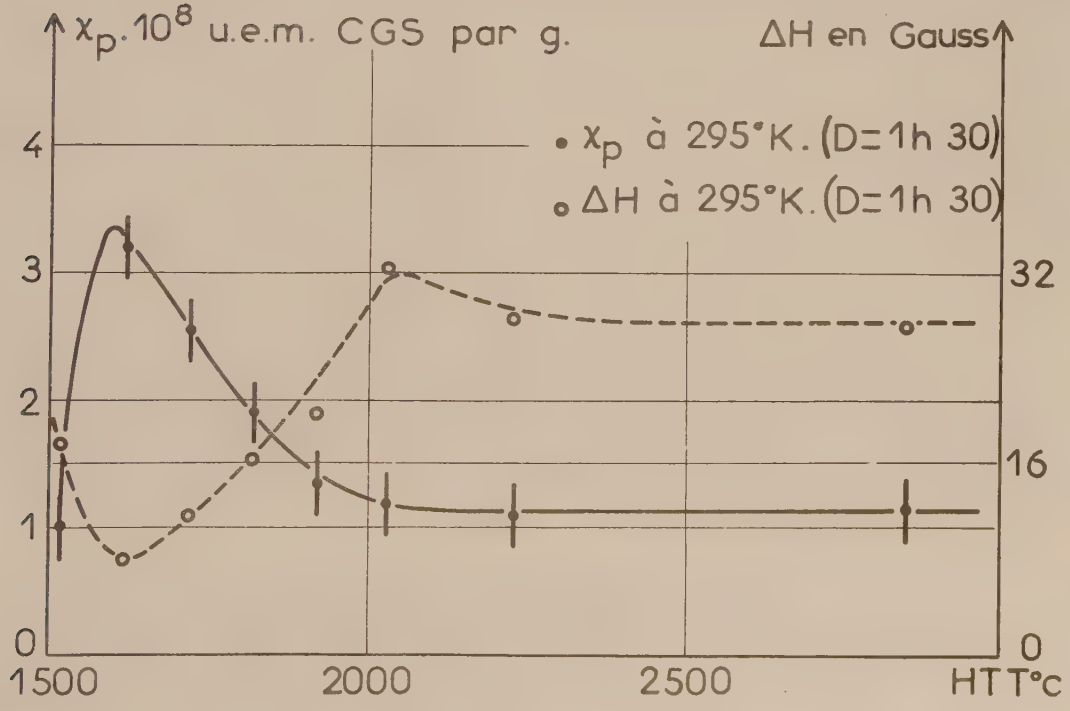


Figure. 2.

en fonction de HTT (figure 2). Son évolution est semblable à celle déjà observée dans une étude précédente par ZANCHETTA (13). La comparaison des deux figures 1 et 2 montre les effets analogues des deux variables D et HTT, pour les échantillons du groupe A. On a montré que le maximum de paramagnétisme en fonction de HTT est lié à un phénomène tout à fait général dans les carbones prégraphitiques : le départ des hétéroatomes et la rupture des liaisons tétravalentes de certains atomes (18). Le coke initial contient en effet environ 1,7 % de matières étrangères (hydrogène, oxygène, azote et soufre) qui s'éliminent lorsque HTT atteint 1500°C et crèent sans doute des centres paramagnétiques en bordure des cristallites. Ces derniers favorisent la réorganisation des cristallites et la croissance des ensembles aromatiques. Nous verrons ultérieurement que l'étude des variations thermiques du paramagnétisme confirme cette interprétation.

2°) Etude de la largeur de la raie de résonance

La largeur ΔH de la raie de résonance évolue en fonction de HTT d'une façon bien connue; elle passe par un minimum pour HTT = 1620°C, augmente avec la température de traitement jusqu'à HTT= 2000°C puis demeure constante et égale à 30 gauss environ (Figure 2). L'étude en fonction de la durée de traitement montre que la largeur de raie atteint cette même valeur limite au bout d'un temps d'autant plus court que la température de traitement est élevée (17). La valeur de ΔH semble essentiellement liée à l'anisotropie Δg_s du facteur de décomposition spectrale puisque la position de la raie fournie par un cristallite graphitique dépend de l'orientation relative du cristallite et du champ magnétique.

La valeur théorique de la largeur de raie est de 29 gauss dans une induction magnétique de 3300 gauss (5), pour une poudre polycristalline de graphite dont les grains sont statistiquement orientés suivant une distribution de Gauss. Cette valeur est pratiquement identique à la valeur limite que nous trouvons ici (Figure 2).

B - LES VARIATIONS THERMIQUES DES SIGNAUX DE RESONANCE

Nous allons tout d'abord situer le problème en rappelant les principaux travaux antérieurs.

Les études effectuées par WAGONER et SINGER (10) (19) sur les graphites monocristallins et polycristallins ont confirmé l'hypothèse émise par CASTLE (20) : il est donc bien établi que le paramagnétisme du graphite est dû à des porteurs de charges libres. Divers auteurs ont tenté d'élucider la nature des centres paramagnétiques dans les carbones prégraphitiques. Des mesures comparatives du paramagnétisme à la température de l'azote liquide et à température ordinaire faites sur des noirs de carbone (21) (22) (23) semblent montrer que les centres paramagnétiques localisés existent à des températures supérieures à 2000°C et se transforment progressivement en porteurs de charges libres quand la température de traitement croît jusqu'à 3000°C. Des travaux plus récents effectués par YOKOZAWA (24) et MROZOWSKI (25) sur des noirs de carbone p 33 et Thermax confirment ce phénomène. Cependant, en étudiant une série de cokes de brai dont les températures de traitement sont comprises entre 1400° et 2000°C ZANCHETTA a montré que la variation thermique du paramagnétisme observé suit d'assez près la loi d'un gaz bidimensionnel de porteurs de charges régi par la statistique de Fermi-Dirac (13). L'étude (sur les mêmes échantillons) de la variation thermique du diamagnétisme a permis de calculer le nombre de porteurs de charges et de vérifier qu'il était en accord avec celui obtenu à partir du paramagnétisme.

Cet ensemble de résultats montre que, à HTT donné, suivant le carbone prégraphitique envisagé, le paramagnétisme n'est pas de même nature et évolue d'une manière différente au cours de la graphitation. Il convient de remarquer en outre que SINGER et WAGONER (19) ont montré expérimentalement que le paramagnétisme du graphite augmente avec la température; ce phénomène a été confirmé théoriquement par Mc CLURE (26). Or le paramagnétisme d'un gaz bidimensionnel de porteurs de charges libres est fonction décroissante de la température de mesure. Afin de résoudre cette difficulté, une analyse systématique des variations thermiques du paramagnétisme des carbones prégraphitiques nous est apparue nécessaire. Cette étude était également intéressante pour préciser l'influence de la durée et de la température de traitement sur l'évolution de la structure des cokes en cours de graphitation.

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sont présentés sur les figures numérotées de 3 à 9. L'examen de ces figures permet de constater que le coke de brai traité à 1520° pendant 1 heure 30, dont la courbe de variation thermique du paramagnétisme possède une asymptôte oblique (Figure 3), paraît constituer un cas particulier.

et que les variations thermiques du paramagnétisme semblent évoluer de façons différentes lorsqu'un des deux facteurs (D ou HTT) est maintenu constant. Nous caractériserons plus nettement ces influences différentes de la durée et de la température de traitement lors de l'interprétation quantitative de ces résultats.

Nous avons également examiné les variations thermiques des largeurs des raies de résonance. Dans tous les cas, la largeur de la raie augmente quand la température de mesure diminue (5). Une étude précise est délicate car la largeur de raie est largement influencée, comme nous l'avons vu, par l'anisotropie du facteur de décomposition spectrale et celui-ci varie en fonction de la température de mesure aussi bien qu'en fonction de D et de HTT (27). Pour connaître par extrapolation la largeur de raie à fréquence nulle, il serait nécessaire d'effectuer des mesures de RPE à des fréquences variables et à basse fréquence en particulier .

° ° °

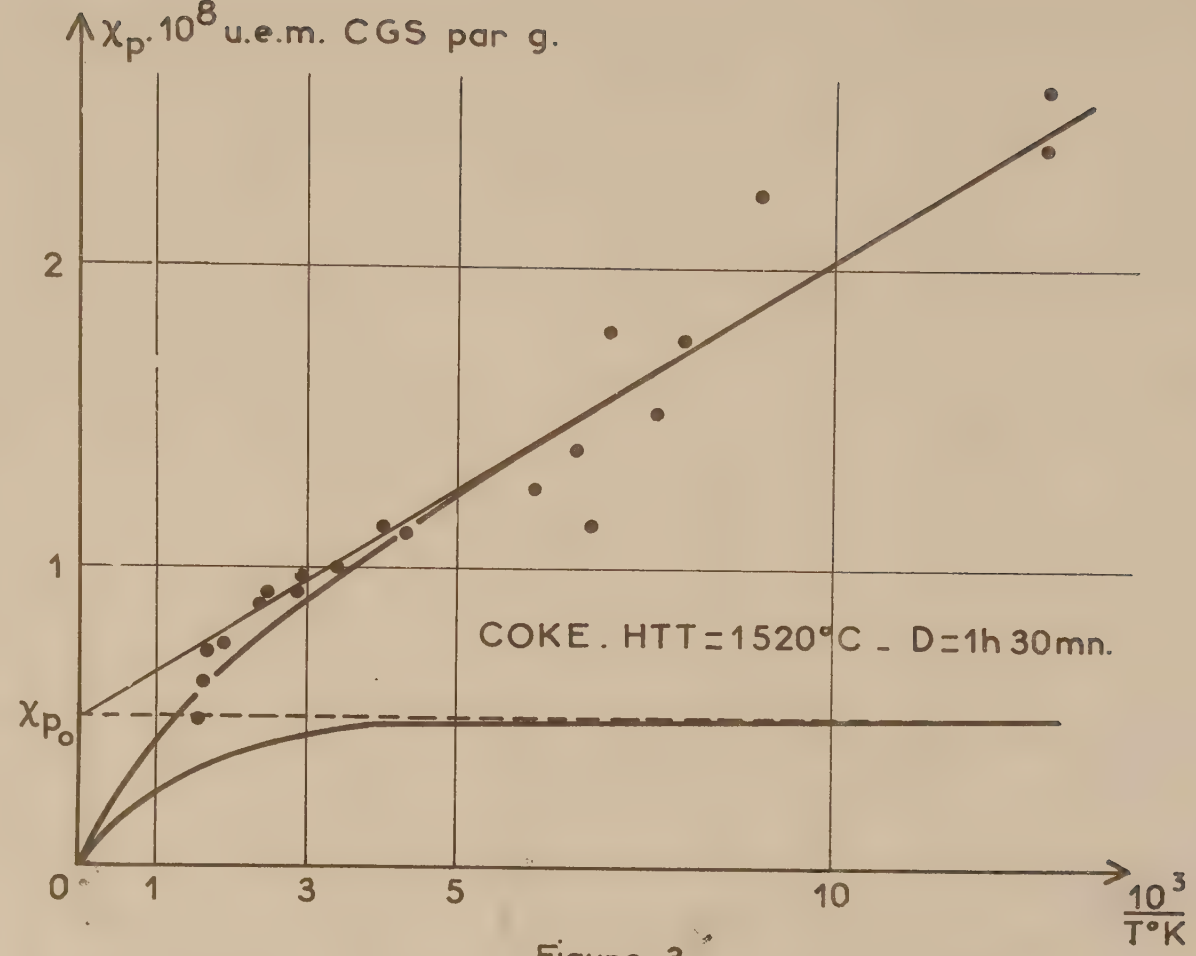

$\chi_p . 10^8$ u.e.m. CGS par g.
2
1
χ_{p_o}
COKE . HTT = 1520°C - D = 1h 30mn.
0
1
3
5
10
$\frac{10^3}{T°K}$

Figure. 3.

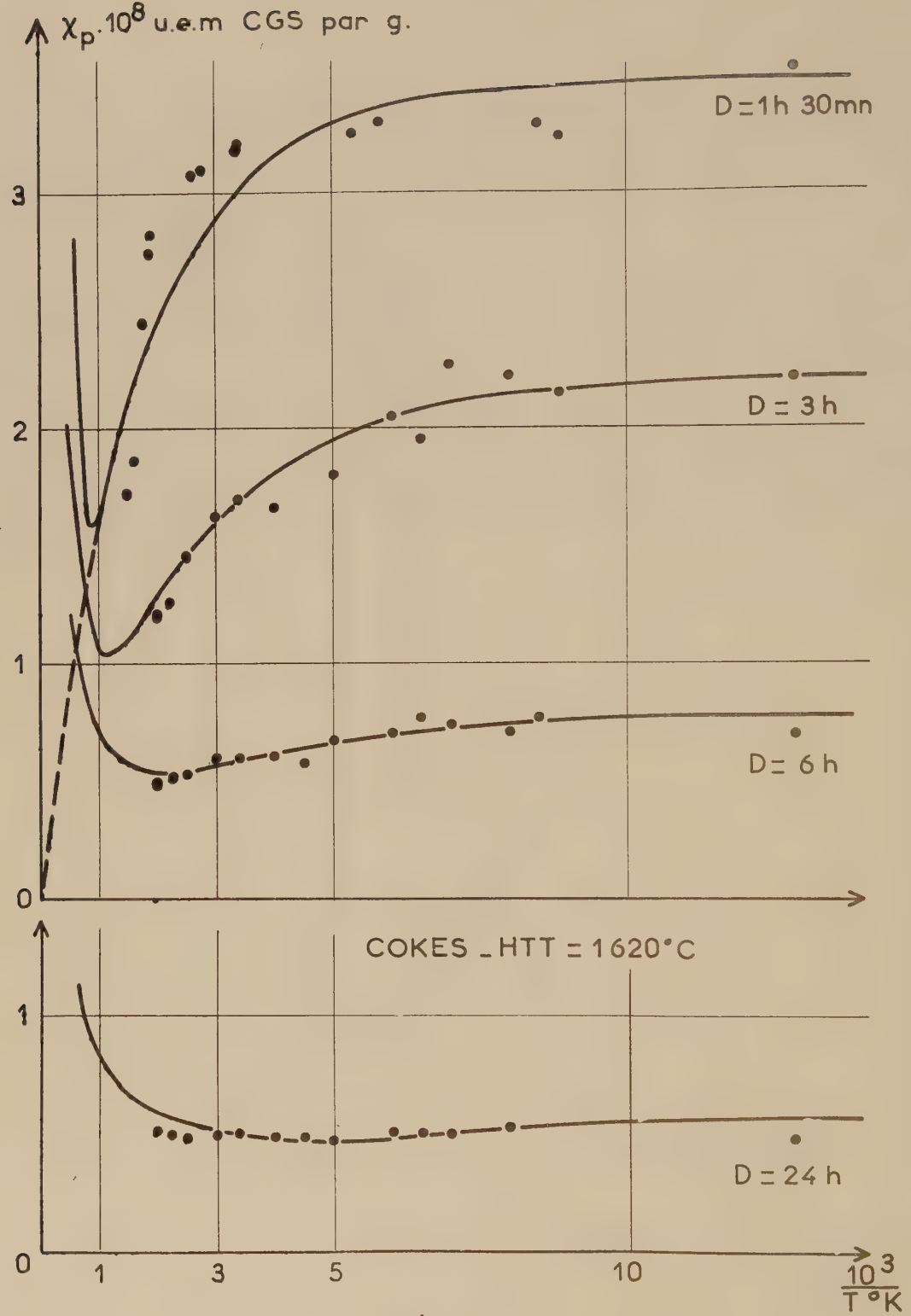

$\chi_p.10^8$ u.e.m CGS par g.
D=1h 30mn
D=3h
D=6h
COKES _ HTT = 1620°C
D=24h
3
2
1
0
1
3
5
10
$\frac{10^3}{T°K}$

Figure. 4 _

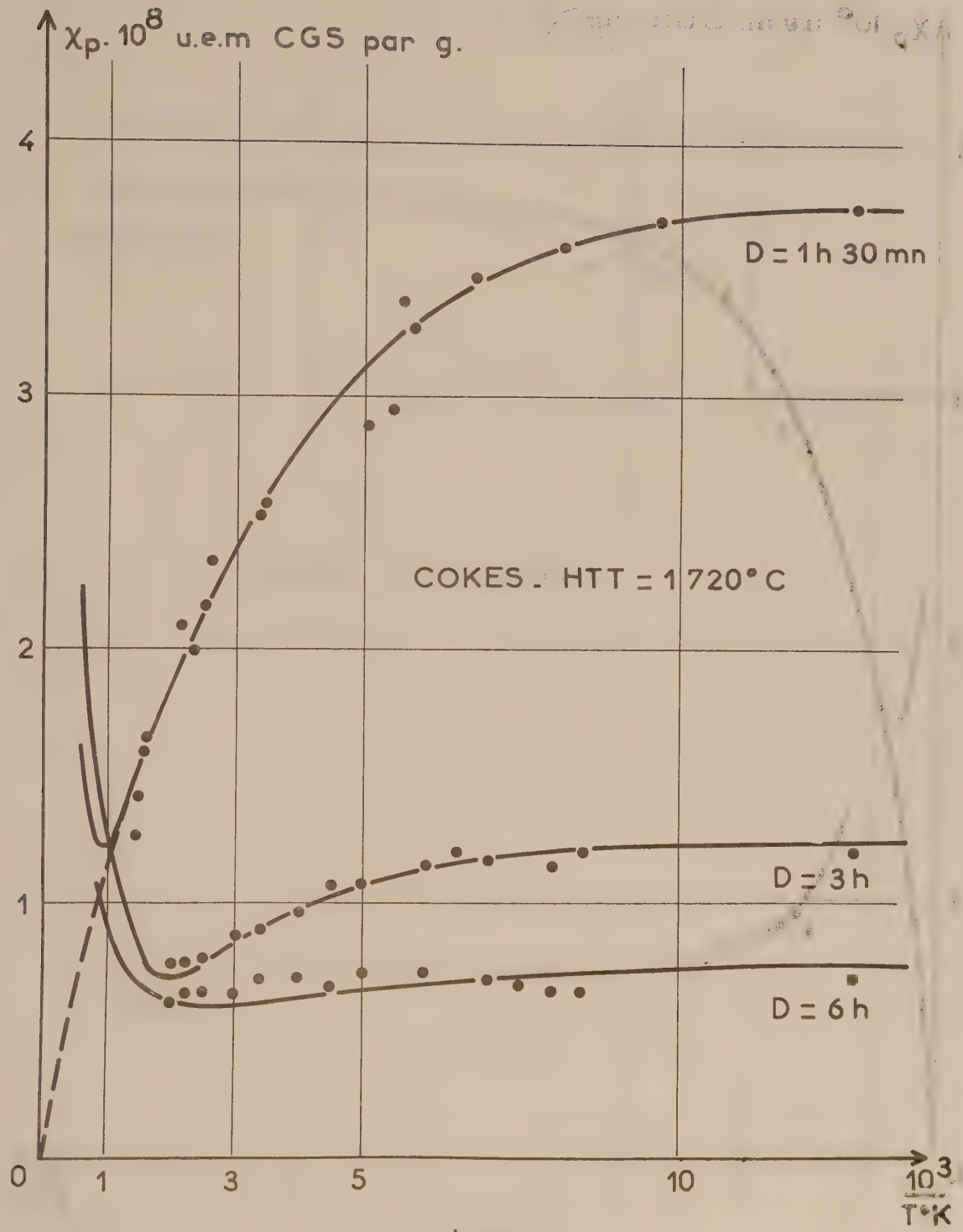

$\chi_p . 10^8$ u.e.m CGS par g.
4
3
2
1
0
1
3
5
10
$\frac{10^3}{T°K}$
D = 1 h 30 mn
COKES - HTT = 1 720° C
D = 3 h
D = 6 h

Figure - 5 -

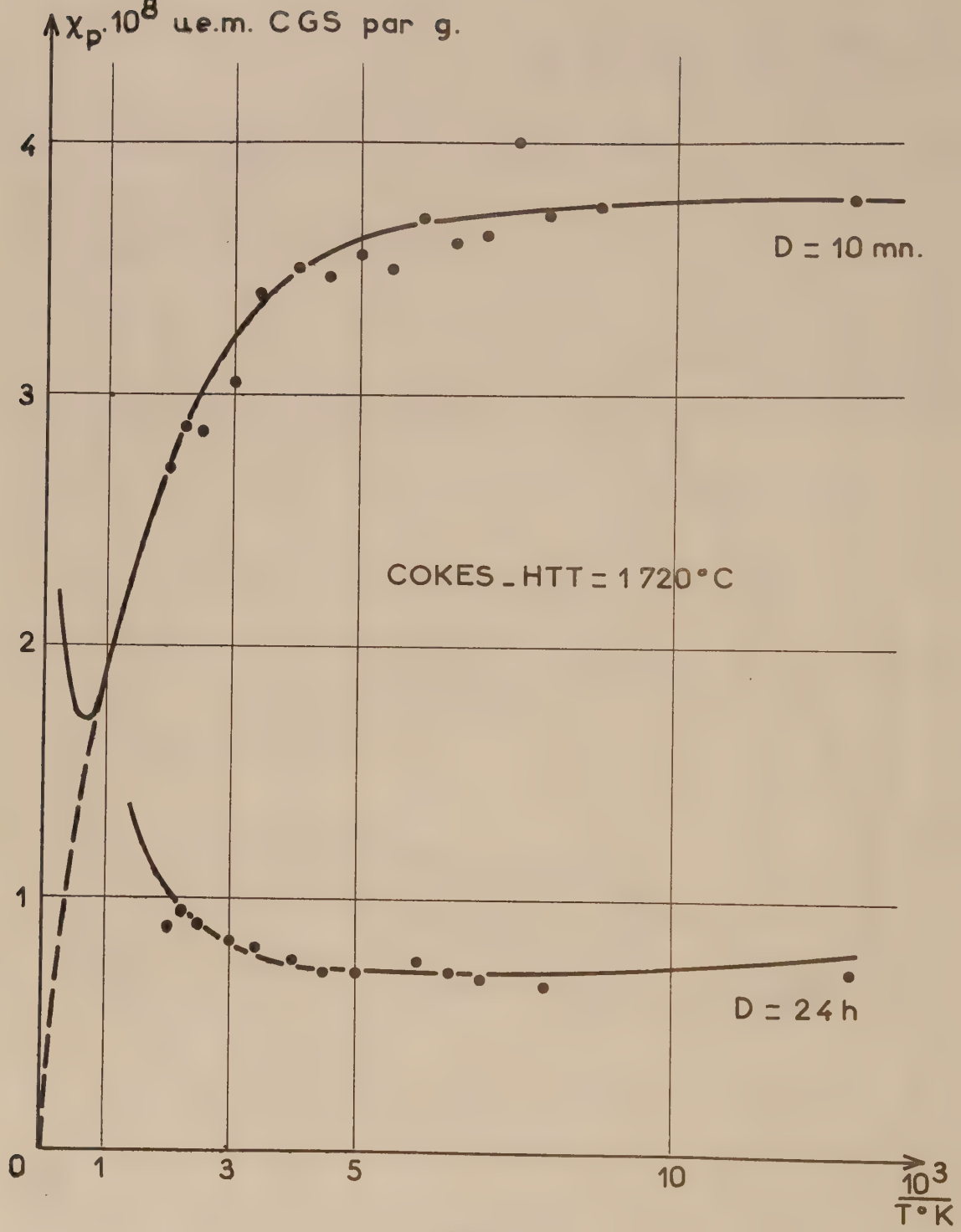

$\chi_p \cdot 10^8$ u.e.m. CGS par g.
4
3
2
1
0
1
3
5
10
$\frac{10^3}{T°K}$
D = 10 mn.
COKES _ HTT = 1720°C
D = 24 h

Figure. 6 _

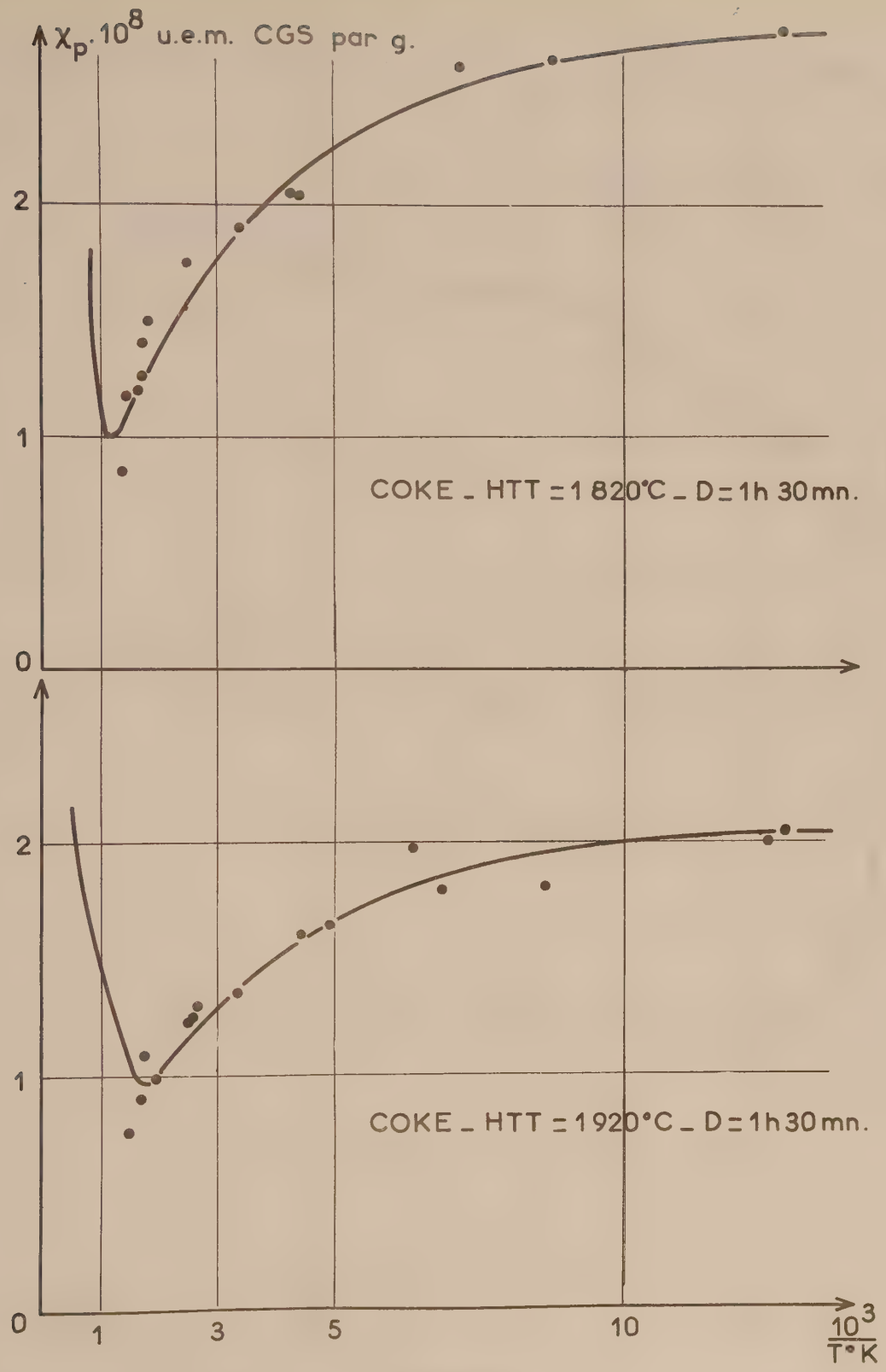

$\chi_p \cdot 10^8$ u.e.m. CGS par g.
2
1
0
COKE _ HTT = 1 820°C _ D = 1h 30mn.
2
1
0
COKE _ HTT = 1920°C _ D = 1h 30mn.
1
3
5
10
$\frac{10^3}{T°K}$

Figure _ 7 _

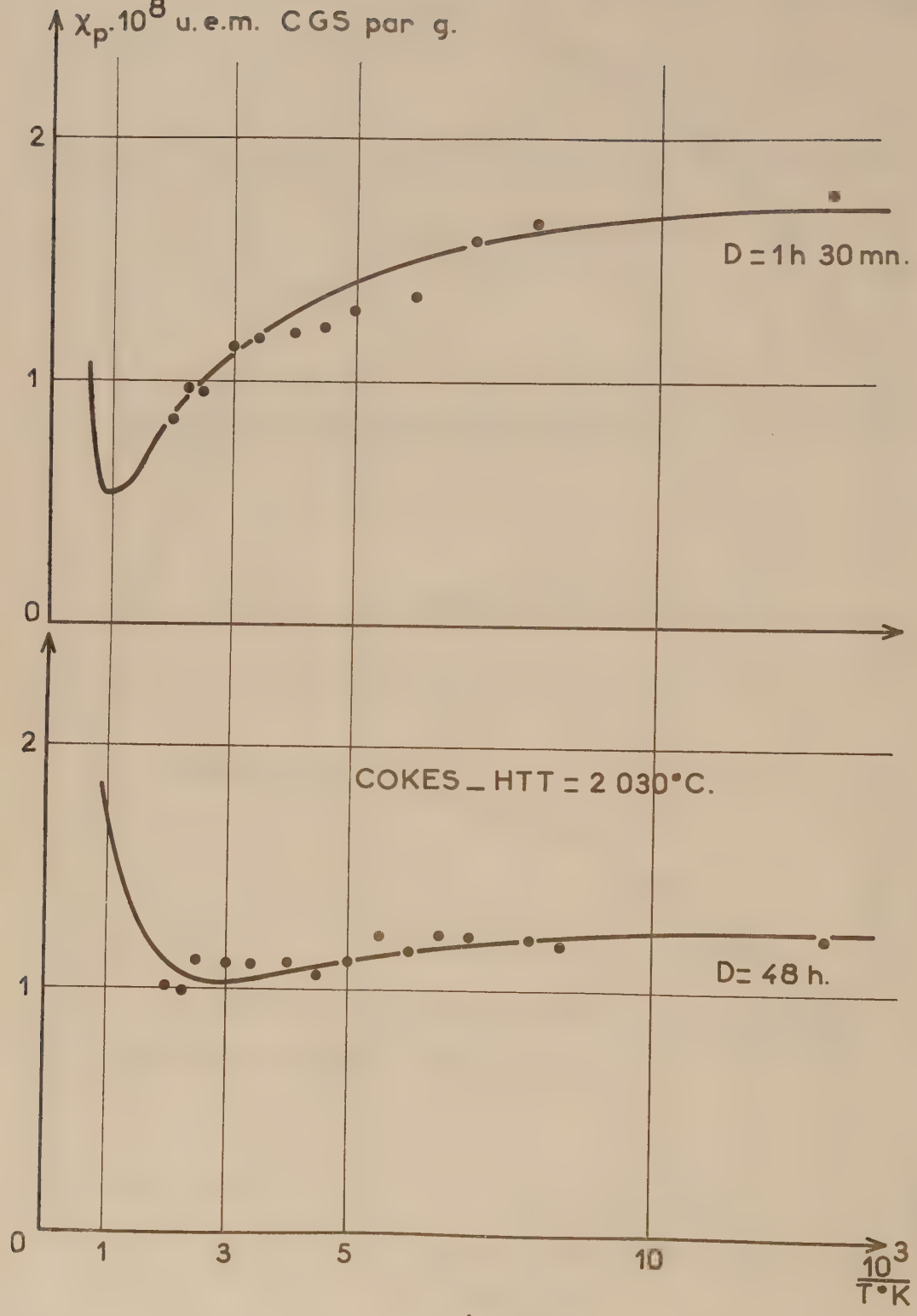

$\chi_p \cdot 10^8$ u.e.m. CGS par g.
2
1
0
D = 1h 30 mn.
2
COKES _ HTT = 2 030°C.
1
D= 48 h.
0
1
3
5
10
$\frac{10^3}{T°K}$

Figure _ 8 _

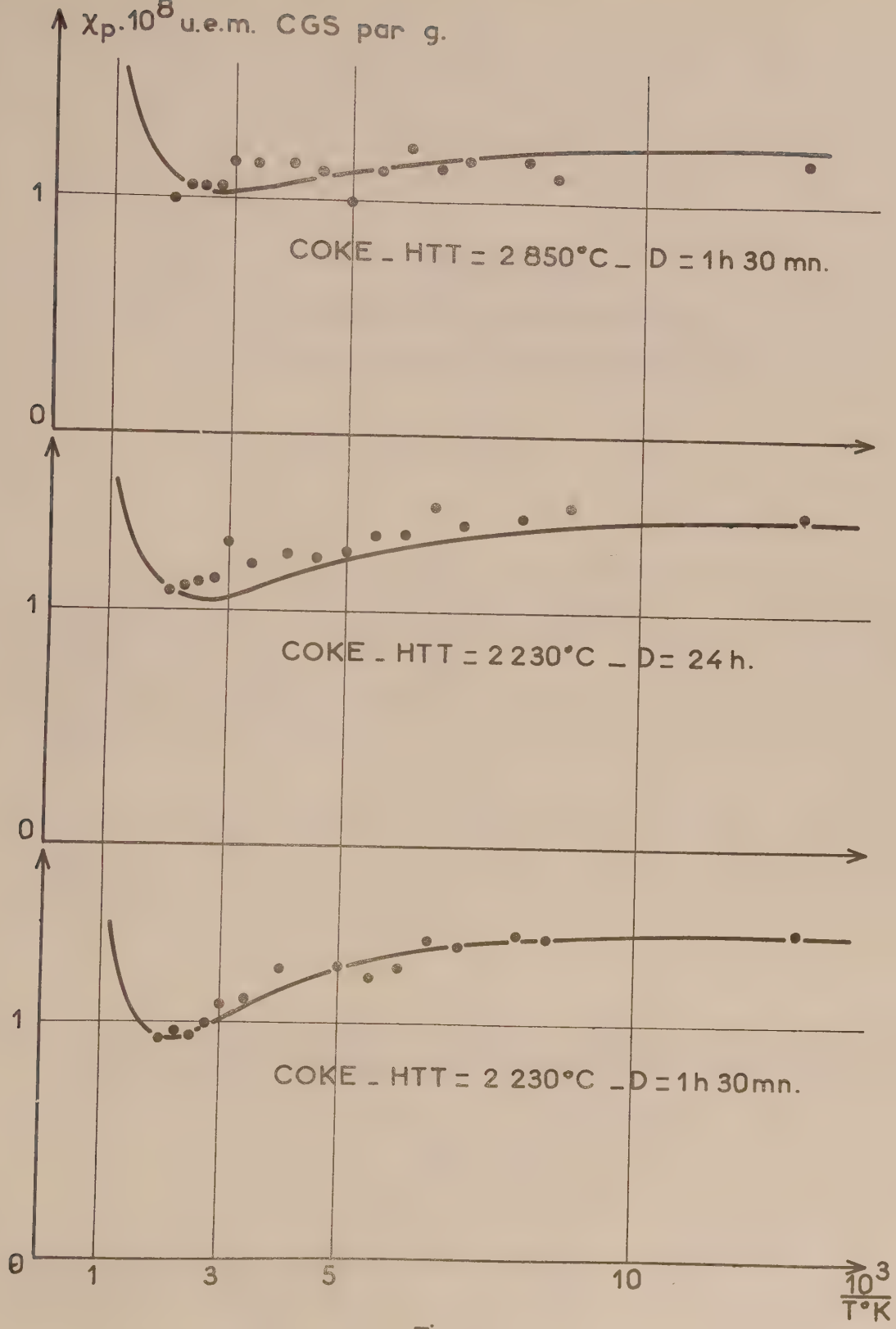

$\chi_p.10^8$ u.e.m. CGS par g.
1
0
COKE - HTT = 2 850°C - D = 1h 30 mn.
1
0
COKE - HTT = 2 230°C - D = 24 h.
1
0
COKE - HTT = 2 230°C - D = 1h 30mn.
θ
1
3
5
10
$\frac{10^3}{T°K}$

Figure - 9 -

CHAPITRE III

PARAMAGNETISME THEORIQUE DES CARBONES PREGRAPHITIQUES

°.°

Le calcul du paramagnétisme dû aux électrons de conduction a été effectué, d'une manière semi-quantitative, pour la première fois par PAULI en 1927 (28). Nous allons rappeler le calcul général qui permet d'établir l'expression de la susceptibilité paramagnétique d'un gaz de porteurs de charges libres dans un solide (29). Nous verrons que l'application de cette formule aux carbones nécessite la connaissance de la densité de leurs niveaux d'énergie électronique.

Nous avons utilisé ici une modification du modèle de SLONCZEWSKI et WEISS (30) afin de représenter la distribution des niveaux d'énergie des électrons π. Ce modèle de SLONCZEWSKI et WEISS modifié (31) nous a permis de calculer théoriquement la variation thermique du paramagnétisme d'un carbone en cours de graphitation.

A - CALCUL DE LA SUSCEPTIBILITE PARAMAGNETIQUE D'UN GAZ DE PORTEURS DE CHARGES LIBRES DANS UN SOLIDE.

On sait que le moment magnétique d'un système est :

$$\mathcal{M} = - \left(\frac{dA}{dH}\right)_{T,V} \qquad (1)$$

où H est le champ magnétique et A l'énergie libre qui s'écrit, en statistique de Fermi-Dirac (32) :

$$A = - kT\Lambda$$

avec $$\Lambda = \Sigma_i \, g_i \log (1+e^{\eta - E_i/kT}) - N\eta$$

Le nombre total de particules est :

$$N = \Sigma_i \, N_i = \Sigma_i \, g_i \, f(E_i)$$

où $f(E_i)$ est la fonction de distribution de Fermi

$$f(E_i) = \frac{1}{1+e^{(E_i - \zeta)/kT}} \qquad (2)$$

N_i = *nombre de particules d'énergie* E_i

g_i = *dégénérescence du niveau d'énergie* E_i

k = *constante de Boltzmann*

T = *température absolue*

ζ = *potentiel chimique des particules, appelé aussi niveau de Fermi, à la température T*

$\eta = \zeta/kT$

En posant : $$I = \Sigma_i \, g_i \log (1+e^{\eta - E_i/kT}) \qquad (3)$$

et $$\beta = \frac{\mu_B H}{kT}$$

le moment magnétique s'écrit :

$$\mathcal{M} = \mu_B \left(\frac{dI}{d\beta}\right)_{\eta,T,V} \qquad (4)$$

En présence d'un champ magnétique, il y a modification de l'énergie du mouvement orbital des électrons qui est, en général, à l'origine du diamagnétisme. La contribution paramagnétique vient au contraire de la variation d'énergie $\pm\mu_B H$ due au spin. En effet, STONER (33) a montré que l'on peut calculer le moment paramagnétique en faisant abstraction de la variation d'énergie "orbitale" à condition de ne considérer que le premier terme de son développement par rapport aux puissances de H. Le champ magnétique levant la dégénérescence des niveaux due au spin, la relation (3) devient :

$$I = \Sigma_i \left[\frac{g_i}{2} \log \left(1+e^{\eta-(E_i+\mu_B H)/kT}\right) + \frac{g_i}{2} \log \left(1+e^{\eta-(E_i-\mu_B H)/kT}\right) \right] \quad (5)$$

La sommation continue peut être remplacée par une intégration puis - qu'on suppose être en présence d'une distribution quasi-continue des niveaux d'énergie dont la densité est égale à N(E). Le nombre de niveaux d'énergie comprise entre E_i et $E_i + dE_i$ est alors $N(E_i)\, dE_i$ par unité de volume du gaz. Si V est le volume total du gaz :

$$N = V \int_{-\infty}^{+\infty} N(E)\, f(E)\, dE \quad (6)$$

(5) s'écrit :

$$I = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} V\, N(E) \left[\log \left(1+e^{\eta-E/kT-\beta}\right) + \log \left(1+e^{\eta-E/kT+\beta}\right) \right] dE \quad (7)$$

Il faut remarquer que N(E) ne dépend pas de H puisque l'on suppose par hypothèse l'énergie E indépendante de H pour le calcul du paramagnétisme présenté ici. Après avoir développé l'expression (7) par rapport aux puissances croissantes de β , et en négligeant les termes d'ordre supérieur à 2, le moment magnétique s'écrit :

$$\mathcal{M} = - \mu^2_B . H . V . \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{df(E)}{dE} . N(E)\, dE$$

La susceptibilité paramagnétique par unité de volume est donc égale à :

$$\kappa_p = - \mu^2_B \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{df(E)}{dE} N(E)\, dE \quad (8)$$

Au zéro absolu la valeur du paramagnétisme est proportionnelle à la densité des niveaux d'énergie au niveau de Fermi ζ_0 à cette température. En effet, en intégrant l'expression (8) par parties, on obtient :

$$\kappa_{p_0} = \mu_B^2\, N(\zeta_0) \quad (9)$$

L'utilisation des relations (8) et (9) nécessite donc la connaissance de la densité des niveaux d'énergie N(E).

B - MODELE VALABLE POUR LES CARBONES PREGRAPHITIQUES.

Un modèle a été proposé par MROZOWSKI (34); il permet d'interprêter qualitativement les propriétés électroniques des carbones prégraphitiques et notamment l'effet Hall et la résistivité. Dans ce modèle, les carbones apparaissent comme des semi-conducteurs intrinsèques dont l'énergie d'activation diminue quand le degré de graphitation augmente. En outre, il existe toujours dans la bande de valence un déficit global d'électrons π qui disparaît progressivement au cours de la graphitation en même temps que la bande d'énergie interdite.

D'autre part, un modèle établi à partir de la théorie des groupes, a été proposé par SLONCZEWSKI et WEISS (30) pour le graphite. Mc CLURE (35) et NOZIERES (36) entre autres ont repris ce modèle et ont expliqué d'une manière satisfaisante l'ensemble des propriétés électroniques du graphite.

Aussi est-il apparu raisonnable de chercher à expliquer les propriétés électroniques des carbones prégraphitiques en modifiant le modèle de SLONCZEWSKI et WEISS suivant les hypothèses formulées par MROZOWSKI.

1°- Hypothèses sur lesquelles repose le modèle

Rappelons que le réseau du graphite est hexagonal ; les plans graphitiques espacés de 3,355 Å sont de deux espèces et se succèdent en ordre alterné. Dans un même plan, il existe deux sortes d'atomes : les atomes A qui ont un voisin de 3,355 Å dans le plan graphitique voisin et les atomes B qui n'en ont pas. La maille est un prisme droit de hauteur C_o = 3,71 Å et dont la base est un losange de côté a_o = 2,46 Å .

Les caractéristiques du modèle de SLONCZEWSKI et WEISS simplifié.

Les interactions entre les différents atomes de carbone sont représentées par les principaux paramètres suivants :

γ_0 interactions entre atomes de carbone A et B voisins dans un même plan.

γ_1 interactions entre atomes A, plus proches voisins de deux plans adjacents.

γ_2 interactions entre atomes appartenant à des plans seconds voisins.

Les autres paramètres, qui ne correspondent qu'à de très faibles interactions, ont peu d'influence sur la densité des niveaux d'énergie.

Dans l'espace réciproque la première zone de Brillouin est un prisme hexagonal aplati de hauteur $\frac{2\pi}{c_0}$. Soient k_z et k les projections sur oz (axe parallèle à l'axe c du graphite) et sur le plan xoy du vecteur nombre d'onde de l'électron. SLONCZEWSKI et WEISS ont montré que l'énergie totale E_t de l'électron qui dépend de k_z et de k peut au voisinage de l'arête de la zone de Brillouin, se décomposer en deux termes $E_z(k_z)$ et $E(k)$ tels que E_z ne dépende que de k_z et $E(k)$ puisse dépendre de k et de k_z mais s'annule pour $k = 0$

$$E_t = E_z(k_z) + E(k)$$

Pour $k = 0$ l'énergie totale E_t est égale à E_z et correspond aux points d'une arête de la première zone de Brillouin.

En choisissant comme d'habitude l'origine des énergies au sommet de la zone de Brillouin E_z peut prendre les trois valeurs suivantes (36) :

$$\begin{aligned} E_1 &= 2\,\gamma_1 \cos\varphi \\ E_2 &= -\,2\,\gamma_1 \cos\varphi \\ E_3 &= 2\,\gamma_2 \cos^2\varphi \quad \text{avec } \varphi = \frac{c_0 k_z}{2} \end{aligned} \qquad (10)$$

Les niveaux d'énergie E_3 ont un degré de dégénérescence égal à 2. La variation de l'énergie E_t au voisinage de l'arête de la zone de Brillouin est donnée par les deux équations :

$$\begin{aligned} (E-E_1)\,(E-E_3) &= \tfrac{3}{4}\,\gamma_0^{\,2}\,a_0^{\,2}\,k^2 \\ (E-E_2)\,(E-E_3) &= \tfrac{3}{4}\,\gamma_0^{\,2}\,a_0^{\,2}\,k^2 \end{aligned} \qquad (11)$$

Pour une valeur donnée de k_z , $E_t = f(k)$ est représenté par quatre branches d'hyperboles dont deux (E'_2 et E'_{31}) correspondent à la bande de valence et deux (E'_1 et E'_{32}) à la bande de conduction (Fig. 10). A partir de ces équations (11) on peut calculer le nombre de niveaux d'énergie par unité de surface :

$$n(E) = \frac{k}{2\pi} \left|\frac{dk}{dE}\right|$$

et ensuite l'intégrer sur toute la hauteur de la zone de Brillouin pour obtenir la densité des niveaux d'énergie du gaz tridimensionnel. On vérifie ainsi que la courbe $N(E) = f(E)$ établie en ne tenant compte que des trois paramètres γ_0 , γ_1 et γ_2 est très peu différente de celle calculée par Mc CLURE dans le cas le plus général (35) pour le modèle complet de SLONCZEWSKI et WEISS.

Introduction d'un déficit électronique dans la bande de valence et d'une bande d'énergie interdite.

Il faut tout d'abord remarquer que nos hypothèses impliquent l'existence de véritables bandes d'énergie c'est-à-dire des niveaux d'énergie assez nombreux et suffisamment proches pour que chaque niveau soit séparé de ses voisins par une énergie faible devant l'énergie thermique. Pour cela la dimension des cristallites doit être suffisamment grande.

D'un autre côté, les imperfections des cristallites correspondent à l'existence de pièges à électrons. Il en résulte conformément à l'hypothèse formulée par MROZOWSKI (34) un déficit global d'électrons π : le niveau de Fermi (ζ_0 à 0°K) se trouve situé au-dessous du sommet de la bande de valence. Si l'on choisit encore l'origine des énergies au sommet de la zone de Brillouin la seconde hypothèse de MROZOWSKI (existence d'une bande d'énergie interdite) conduit à écrire que les énergies du sommet de la bande de valence et du bas de la bande de conduction sont respectivement $-\frac{\Delta E}{2}$ et $\frac{\Delta E}{2}$, ΔE étant la largeur de la bande interdite. L'énergie du niveau de Fermi à 0°K est égale à

$$\zeta_0 = -\frac{\Delta E}{2} - \varepsilon_0$$

Importance des interactions entre les plans graphitiques.

Durant la première étape du phénomène de graphitation, les plans graphitiques s'organisent et s'étendent individuellement mais demeurent désorientés les uns par rapport aux autres. Les interactions entre les plans graphitiques sont faibles, γ_2 qui possède une valeur égale à 0,02 eV dans le graphite peut être supposé négligeable. L'interprétation du diamagnétisme des pyrocarbones (37) donne en outre à penser que γ_1 ne dépasse pas 0,05 eV environ tant que la structure demeure turbostratique.

Au cours de la deuxième étape, les plans graphitiques s'orientent les uns par rapport aux autres et se rapprochent pour tendre vers la structure tridimensionnelle du graphite. L'apparition progressive de cette structure, qui est caractérisée par la naissance de la modulation 101 dans le spectre de diffraction des rayons X doit s'accompagner d'une croissance continue de γ_1 de 0,05 à 0,27 eV.

Enfin, γ_0 doit demeurer constant, la longueur des liaisons C-C ne variant pratiquement pas au cours de la graphitation. On peut prendre pour γ_0 la valeur 2,8 eV (35).

On en arrive ainsi à concevoir un modèle, appelé modèle du carbone turbostratique (modèle CT) dans lequel nous distinguerons deux cas :

$\gamma_1 = 0$ modèle bidimensionnel du carbone turbostratique

$\gamma_1 \neq 0$ modèle tridimensionnel du carbone turbostratique.

2°) Modèle du carbone turbostratique.

L'introduction de la bande d'énergie interdite se fait en levant arbitrairement la dégénérescence de la sous-bande E_3 du modèle de SLONCZEWSKI et WEISS; on écrit :

$$E_{31} + \frac{\Delta E}{2} = E_{32} - \frac{\Delta E}{2} = 2\,\gamma_2 \cos^2\varphi$$

mais nous avons supposé γ_2 négligeable, il reste :

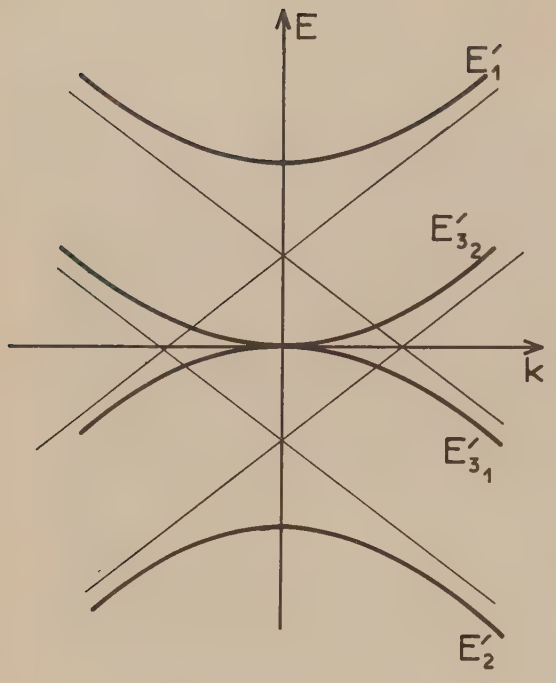


Figure_10_

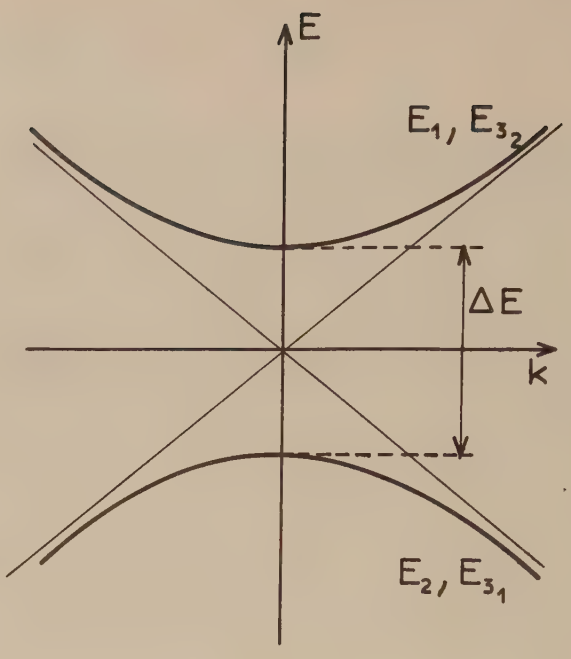


Figure_11_

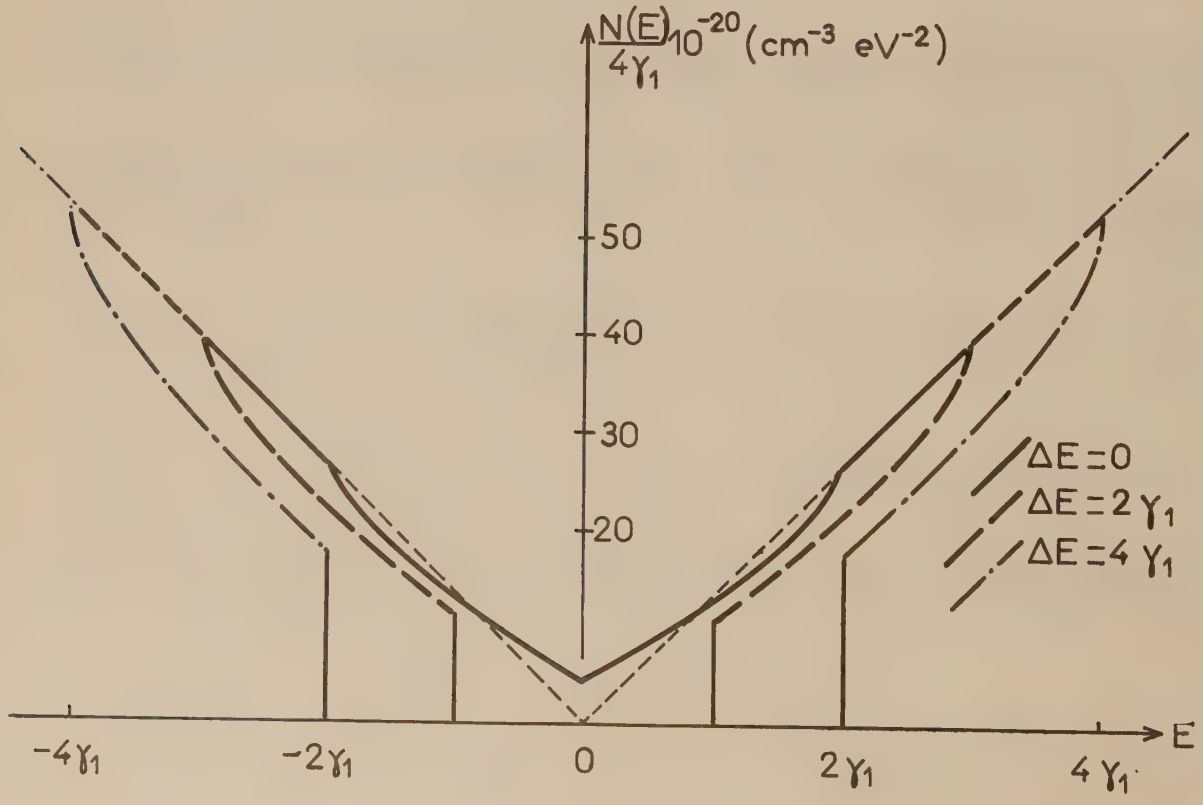


Figure_12_

$$E_{32} = - E_{31} = \frac{\Delta E}{2} \qquad (12)$$

De la même manière nous écrivons :

$$E_1 = - E_2 = \frac{\Delta E}{2} + 2\ \gamma_1 \cos\varphi \qquad (13)$$

Seules les expressions donnant les valeurs de l'énergie le long de l'arête de la zone de Brillouin sont ainsi modifiées. Au voisinage de cette arête pour une valeur donnée de k_z les équations (11) sont supposées toujours valables (Figure 11) .

A partir de ces relations (11) (12) et (13) le calcul de N(E) donne les résultats suivants :

$$\left.\begin{array}{lll} \text{Si :} & |E| > \frac{\Delta E}{2} + 2\ \gamma_1 & N(E) = B\ |E| \\ & \frac{\Delta E}{2} + 2\ \gamma_1 > |E| > \frac{\Delta E}{2} & N(E) = \frac{B}{2\pi}\left[2\ E(\pi - \varphi_1) + 2\gamma_1 \sin\varphi_1\right] \\ & |E| < \frac{\Delta E}{2} & N(E) = 0 \end{array}\right\} \qquad (14)$$

avec : $$B = \frac{16}{3\pi a_0^{\,2} c_0\ \gamma_0^{\,2}} = 53{,}4.10^{20}\ \text{cm}^{-3}\ \text{eV}^{-2}$$

et φ_1 étant défini par :

$$\cos\varphi_1 = \frac{E - \frac{\Delta E}{2}}{2\ \gamma_1}$$

Sur la figure 12, nous avons représenté les courbes $\frac{N(E)}{4\ \gamma_1} = f(E)$ pour $\frac{\Delta E}{2\ \gamma_1}$ égal à 0, 1 et 2.

$\frac{\Delta E}{2\ \gamma_1} = 0$ correspond au cas du graphite dans ce modèle simplifié.

Lorsque $\frac{\Delta E}{2\ \gamma_1}$ tend vers l'infini, γ_1 tend vers zéro.

C'est le cas des carbones turbostratiques faiblement graphités. Si $\gamma_1 = 0$, le système d'équations (14) se réduit à :

$$\left.\begin{array}{lll} \text{Si} & |E| > \frac{\Delta E}{2} & N(E) = B\,|E| \\ & |E| < \frac{\Delta E}{2} & N(E) = 0 \end{array}\right] \quad (15)$$

Ce modèle extrêmement simple, représenté sur la figure 13, ne tient compte d'aucune interaction entre plans; il peut être considéré comme un modèle bidimensionnel dont la densité de niveau par unité de surface est alors :

$$n(E) = 179.10^{12}\ |E|\ \text{cm}^{-2}\ \text{eV}^{-1}$$

Cette expression est identique à celle du modèle bidimensionnel du graphite étudié par HAERING et WALLACE (38) mais dans lequel il n'y a pas de bande d'énergie interdite. $\frac{\Delta E}{2\gamma_1} < 1$ correspond au cas des carbones fortement graphités; ΔE tend vers zéro (graphite parfait) et ε_0 qui représente le déficit électronique diminue également, au contraire les interactions entre les plans graphitiques augmentent. Il en résulte que $N(E)$ tend vers $\frac{B\gamma_1}{\pi}$ quand E devient petit. La susceptibilité paramagnétique ne peut se calculer d'une manière simple que dans un modèle où $N(E) = F(E)$ est représentée par des droites. L'examen de la figure 12 et des équations (14) montre que les expressions suivantes constituent une approximation satisfaisante :

$$\left.\begin{array}{lll} \text{Si} & |E| > \frac{2\gamma_1}{\pi} & N(E) = B\,|E| \\ & \frac{\Delta E}{2} < |E| < \frac{2\gamma_1}{\pi} & N(E) = \frac{B}{2}\left[E + \frac{2\gamma_1}{\pi}\right] \end{array}\right] \quad (16)$$

le modèle simplifié est représenté sur la figure 14.

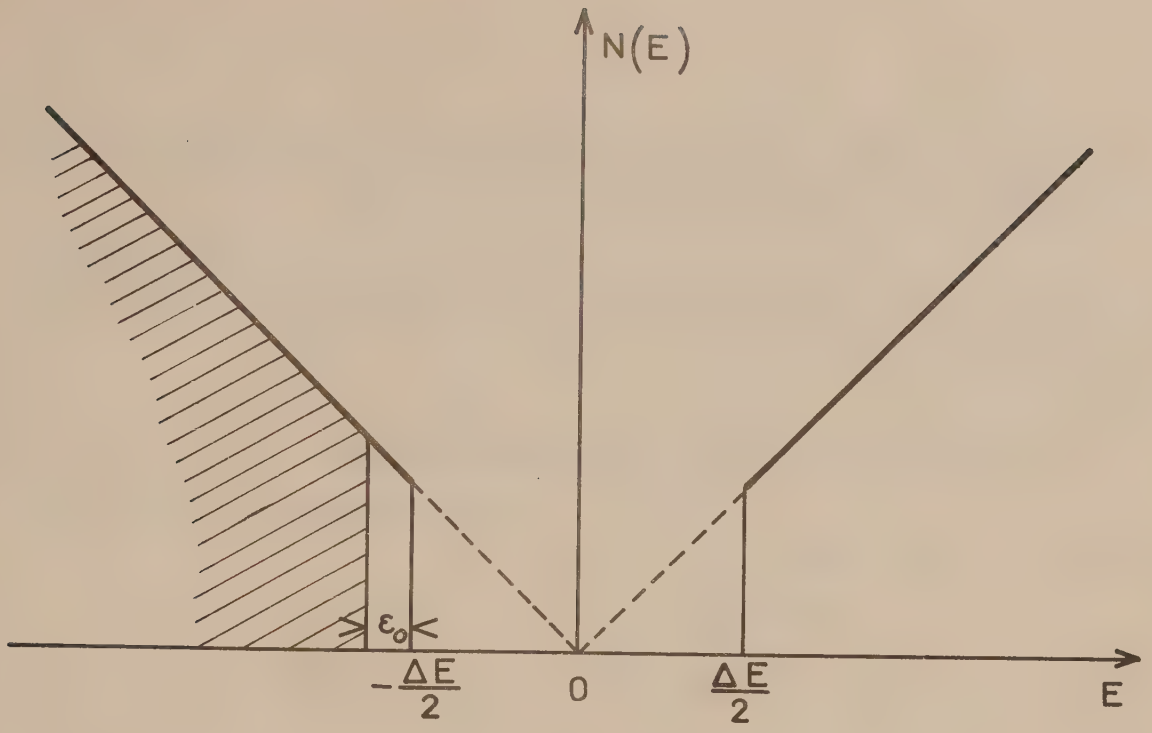


Figure - 13 -

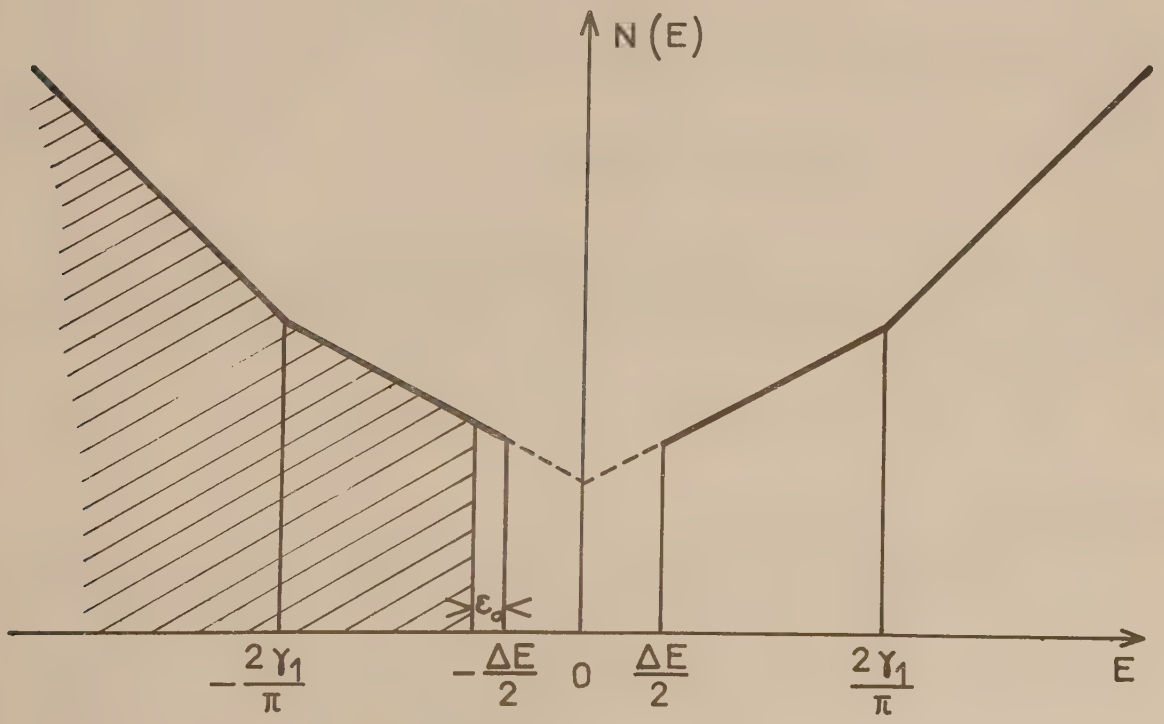


Figure - 14 -

C - PARAMAGNETISME DES CARBONES PREGRAPHITIQUES.

Connaissant la répartition de la densité des niveaux d'énergie nous pouvons, à présent, calculer le paramagnétisme des deux sortes de carbones prégraphitiques que nous avons envisagées

1°) Modèle C T bidimensionnel

L'expression générale du paramagnétisme (8) peut être explicitée en tenant compte des équations (15).

$$\kappa_{\mu} = - \mu_B^2 \left[\int_{-\infty}^{-\frac{\Delta E}{2}} -BE \frac{df(E)}{dE} dE + \int_{\frac{\Delta E}{2}}^{+\infty} BE \frac{df(E)}{dE} dE \right] \qquad (17)$$

En posant : $\eta = \frac{\zeta}{k\,T}$ $\eta_0 = \frac{\zeta_0}{k\,T}$ et $\delta = \frac{\Delta E}{2kT}$

l'équation (17) devient, après calculs :

$$\kappa_p = + B\, \mu_B^2\, kT \left[\delta \left(\frac{1}{1+e^{\delta-\eta}} - \frac{1}{1+e^{-\delta-\eta}} \right) + \log (1+e^{\eta+\delta})\,(1+e^{\eta-\delta}) - \eta \right] \qquad (18)$$

Le calcul numérique du paramagnétisme à une température T nécessite la connaissance de la position du niveau de Fermi à cette température. Pour déterminer ζ (ou η) en fonction de la température on écrit que le nombre total d'électrons (dans le solide) est constant :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} N(E)\, f(E)\, dE = \int_{-\infty}^{\zeta_0} N(E)\, dE \qquad (19)$$

En explicitant, il vient :

$$\delta \, \mathrm{Log} \left[\frac{1+e^{-\delta-\eta}}{1+e^{\eta-\delta}} \right] + \int_{\eta-\delta}^{-\eta-\delta} \log (1+e^{x})\, dx = \frac{1}{2} (\eta_0^2 - \delta^2) \qquad (20)$$

D'autre part, le paramagnétisme à 0°K est égal d'après l'expression (9) à :

$$\kappa p_0 = - \mu_B^2 B \zeta_0 = \mu_B^2 B \left(\frac{\Delta E}{2} + \varepsilon_0\right) \qquad (21)$$

A partir de κ_{p_0} nous pouvons choisir des valeurs raisonnables de ΔE et ε_0.

Le calcul de κ_p en utilisant les équations (18) et (20) ne présente dès lors pas de difficulté. La figure 15 réunit un certain nombre de courbes représentant la variation de $\frac{\kappa p}{\kappa p_0}$ en fonction de $\frac{T_0}{T} = \frac{\varepsilon_0}{kT}$ pour diverses valeurs du rapport $\Delta E/2\varepsilon_0$.

2°) Modèle CT tridimensionnel

Nous avons calculé de la même manière le paramagnétisme en tenant compte des équations (16). Les interactions entre plans cessant d'être négligeables un nouveau paramètre $\gamma = \frac{2\gamma_1}{\pi kT}$ s'introduit dans l'expression du paramagnétisme :

$$\kappa_p = B\mu_B^2 kT \left[\frac{\delta+\gamma}{2}\left(\frac{1}{1+e^{\delta-\eta}} - \frac{1}{1+e^{-\delta-\eta}}\right) + \frac{1}{2}\log(1+e^{\eta+\gamma})(1+e^{\eta+\delta})(1+e^{\eta-\gamma})(1+e^{\eta-\delta}) - \eta\right] \qquad (22)$$

et au zéro absolu :

$$\kappa_{p_0} = B\,\mu_B^2 \left(\frac{\gamma_1}{\pi} + \frac{\Delta E}{4} + \frac{\varepsilon_0}{2}\right) \qquad (23)$$

La variation de la position du niveau de Fermi en fonction de la température est alors donnée par l'équation :

$$(\delta + \gamma) \log \left(\frac{1+e^{-\delta-\eta}}{1+e^{\delta-\eta}}\right) + \int_{\eta-\delta}^{-\eta-\delta} \log (1+e^x)dx = \frac{1}{2}(\eta_0^2 - \delta^2) - \gamma(\delta+\eta_0) \qquad (24)$$

Le calcul numérique de κ_p exige le choix a priori de valeurs pour les trois paramètres ΔE, ε_0 et γ_1. Ce choix est facilité par l'équation (23) quand on connaît κ_{p_0} ; de plus, dans les carbones fortement graphités ΔE est supérieur à $2\ \varepsilon_0$. Nous avons réuni sur la figure 16 quelques courbes représentant la variation de $\frac{\kappa p}{\kappa p_0}$ en fonction de $\frac{T_0}{T}$ pour des valeurs de $E/2\varepsilon_0$ comprises entre 0 et 1,50 et pour des valeurs de γ_1 variables entre 0,15 et 0,27 eV. En comparant les figures 15 et 16 nous constatons que γ_1 a peu d'influence sur

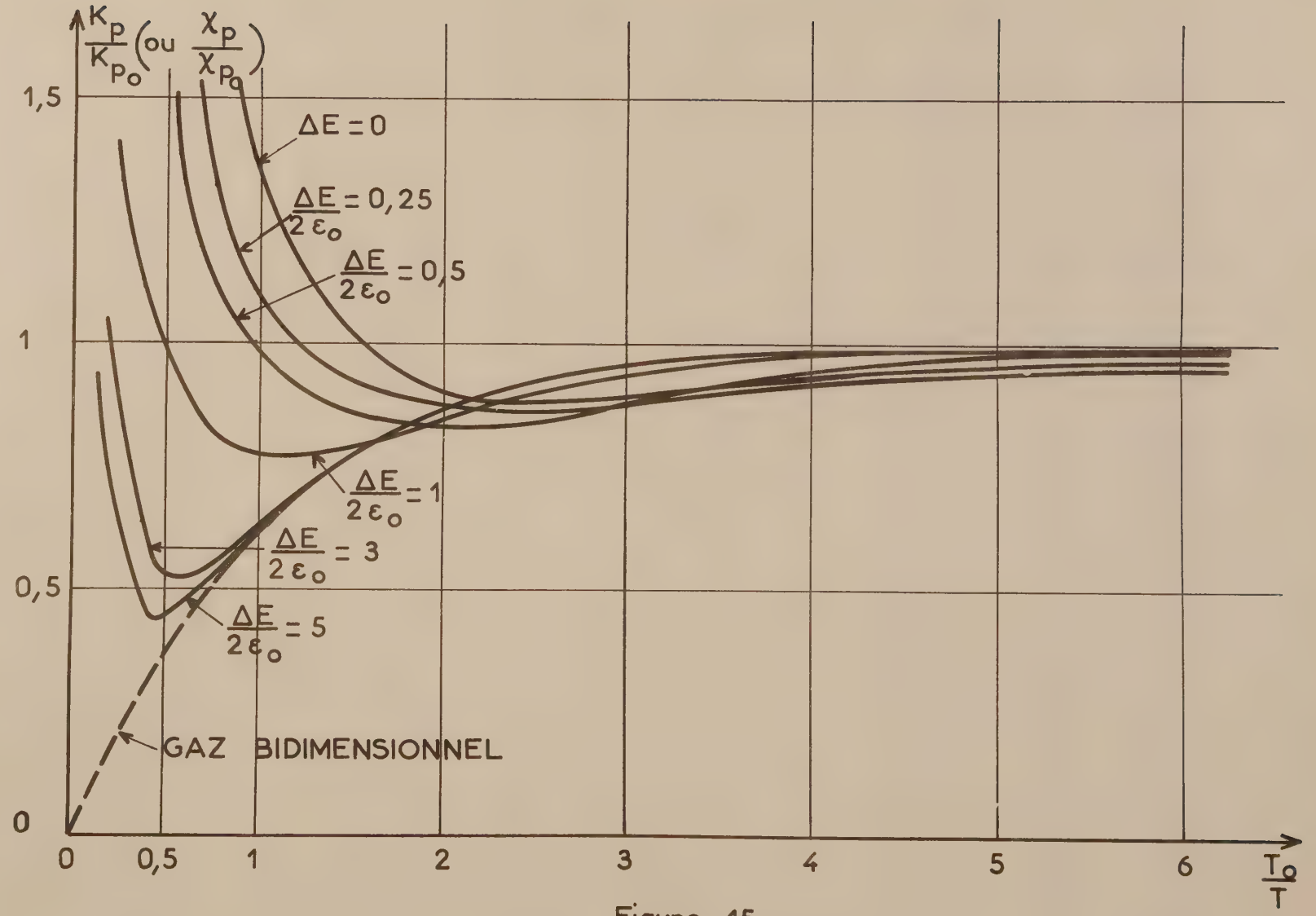

$\frac{K_p}{K_{po}}$ (ou $\frac{\chi_p}{\chi_{po}}$)
1,5
1
0,5
0
$\Delta E = 0$
$\frac{\Delta E}{2\varepsilon_o} = 0,25$
$\frac{\Delta E}{2\varepsilon_o} = 0,5$
$\frac{\Delta E}{2\varepsilon_o} = 1$
$\frac{\Delta E}{2\varepsilon_o} = 3$
$\frac{\Delta E}{2\varepsilon_o} = 5$
GAZ BIDIMENSIONNEL
0
0,5
1
2
3
4
5
6
$\frac{T_0}{T}$

Figure _ 15 _

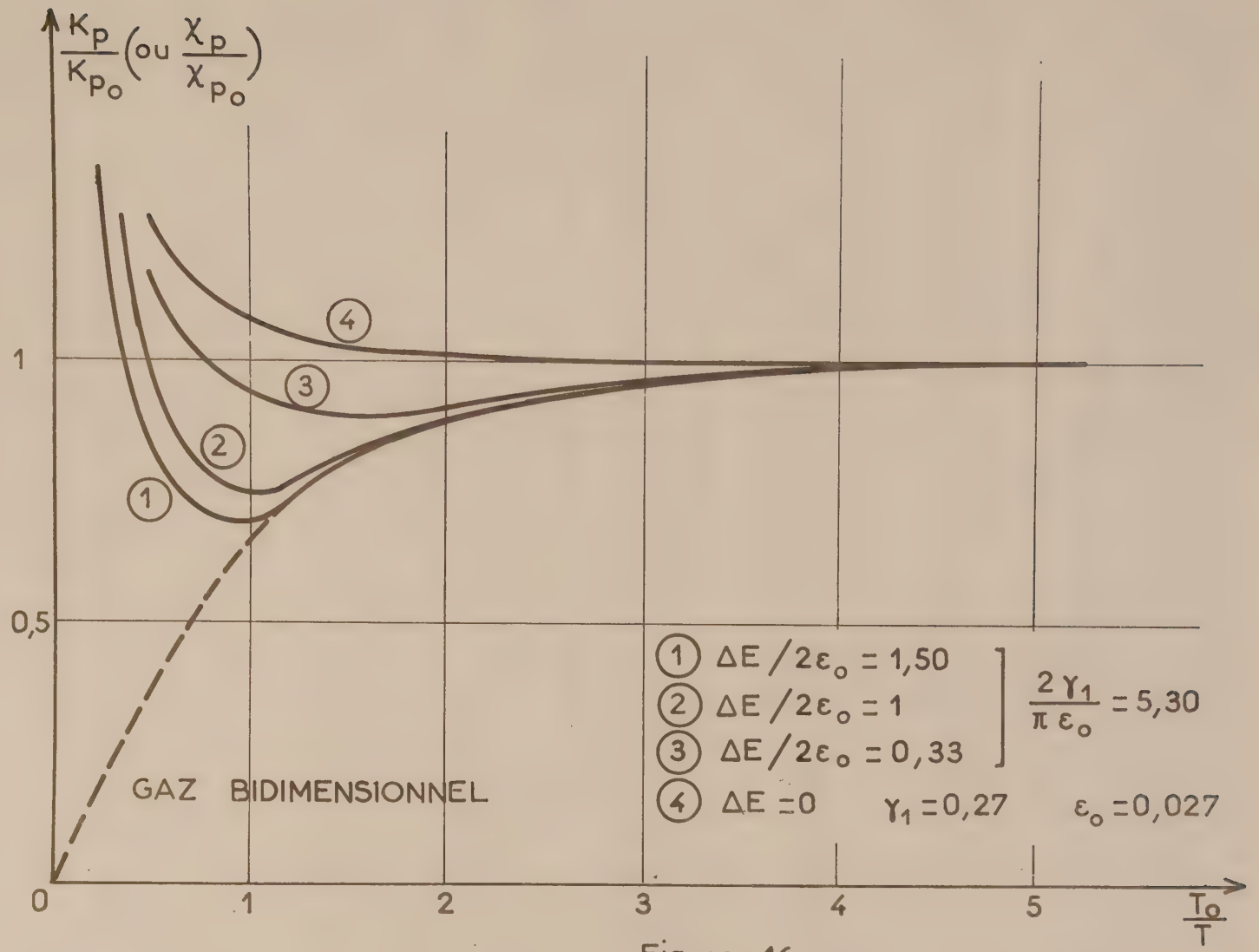

$\frac{K_p}{K_{p_o}}$ (ou $\frac{\chi_p}{\chi_{p_o}}$)
1
0,5
0
1
2
3
4
5
$\frac{T_o}{T}$
4
3
2
1
GAZ BIDIMENSIONNEL
① $\Delta E / 2\varepsilon_o = 1,50$
② $\Delta E / 2\varepsilon_o = 1$
③ $\Delta E / 2\varepsilon_o = 0,33$
④ $\Delta E = 0$
$\frac{2\gamma_1}{\pi\varepsilon_o} = 5,30$
$\gamma_1 = 0,27$
$\varepsilon_o = 0,027$

Figure_16_

l'allure de la variation thermique du paramagnétisme. Cependant, comme nous le verrons lors de l'interprétation des résultats expérimentaux il est nécessaire de tenir compte de ce paramètre pour expliquer quantitativement la valeur du paramagnétisme observé dans les carbones fortement graphités. Quand ΔE est nul, le paramagnétisme augmente régulièrement avec la température (Fig. 15).

3°) Comparaison avec le paramagnétisme d'un gaz bidimensionnel de porteurs de charges.

Sur les figures 15 et 16 nous avons tracé la courbe représentant la variation thermique de la susceptibilité paramagnétique d'un gaz bidimensionnel de porteurs de charges (39) :

$$\kappa_p = \kappa_{p_0} (1-e^{-\varepsilon_0/kT})$$

Cette expression est une bonne approximation à basse température pour l'ensemble des courbes; nous constatons que le réseau de courbes s'en écarte d'autant plus que le rapport $\frac{\Delta E}{2\,\varepsilon_0}$ diminue.

L'ensemble des courbes théoriques des figures 15 et 16 peut donc être considéré comme représentant la variation du paramagnétisme d'une famille de carbones prégraphitiques en cours de graphitation. C'est ce que nous allons vérifier en confrontant ces courbes aux résultats expérimentaux présentés au chapitre précédent.

° ° °

CHAPITRE IV

INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

°
° °

A - COMPARAISON DES VARIATIONS THERMIQUES THEORIQUES ET EXPERIMENTALES DU PARAMAGNETISME.

La comparaison qualitative des courbes théoriques et expérimentales montre un accord, à première vue, satisfaisant. Les échantillons du groupe A correspondent à l'organisation bidimensionnelle des carbones turbostratiques; les résultats relatifs à ce groupe doivent en principe s'interpréter à partir du modèle du carbone turbostratique bidimensionnel.

Comme nous l'avons vu au Chapitre II, la transition entre les deux groupes s'effectue à HTT = 1920°C. A cette température de traitement l'étude aux rayons X (15) indique l'apparition de la modulation (101) de la raie (100) pour les échantillons de longues durées de traitement. Les variations thermiques du paramagnétisme des échantillons du groupe B, pour lesquels l'organisation tripériodique a débuté, doivent donc être expliquées en principe par le modèle du carbone turbostratique tridimensionnel.

Auparavant, nous allons traiter le cas assez particulier du coke traité à 1520°C (D = 1 heure 30).

1°)- Etude du coke HTT = 1520°C (D = 1 h 30 mn)

La variation thermique du paramagnétisme de cet échantillon apparaît comme la superposition de deux types de paramagnétisme : l'un obéit à la loi de Curie et devient prépondérant à basse température, l'autre suit la loi d'un gaz de porteurs de charges libres et

domine à haute température. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent la loi du gaz bidimensionnel est une bonne approximation du cas général pour les carbones en début de graphitation. Nous pouvons alors écrire que le paramagnétisme observé est de la forme :

$$\chi_p = \frac{C}{T} + \chi_{p_0} \left(1 - e^{-\varepsilon_0/kT}\right)$$

Par construction géométrique, on détermine les valeurs respectives des deux termes et on évalue approximativement ε_0 (Fig. 3). Il est alors facile de connaître les nombres respectifs de centres paramagnétiques localisés et libres en supposant à priori que ces nombres sont indépendants de la température. Ce type de comportement du paramagnétisme a été également trouvé pour les échantillons traités 10 minutes et 40 minutes à 1620°C (17) (40). Le Tableau II donne les résultats obtenus pour ces échantillons et met en évidence l'apparition progressive de porteurs de charges libres et la disparition des centres localisés. Il semble que l'on soit en présence de deux "phases" distinctes, des électrons célibataires provenant du départ des hétéroatomes et qui peuvent être délocalisés sur quelques cycles, et des ensembles aromatiques qui possèdent des niveaux d'énergie suffisamment nombreux et proches pour constituer une bande d'énergie.

ECHANTILLONS		Electrons localisés	Porteurs de charges
HTT	D	n (c/g)	N (c/g)
1520°C	1 h 30 mn	$2{,}5.10^{18}$	$2{,}5.10^{18}$
1620°C	10 mn	$2{,}2.10^{18}$	15.10^{18}
1620°C	40 mn	$1{,}5.10^{18}$	30.10^{18}

TABLEAU II

2°) Etude des cokes appartenant au groupe A.

Nous allons comparer les courbes expérimentales aux courbes de variations thermiques théoriques établies au Chapitre précédent pour déterminer les valeurs des deux paramètres ΔE et ε_0. Suivant les cas, nous avons procédé de deux manières différentes. Quand le paramagnétisme observé est important et déterminé avec une bonne précision (échantillons traités durant 3 heures au maximum) nous avons cherché les meilleures valeurs de ΔE et ε_0, c'est-à-dire celles qui permettent de rapprocher le plus possible les courbes théoriques des résultats expérimentaux.

Pour les échantillons dont le temps de traitement est supérieur à 3 heures, le paramagnétisme observé est faible et sa valeur absolue n'est pas connue avec une grande précision. Aussi avons-nous préféré pour déterminer les valeurs de ΔE et ε_0 comparer les courbes théoriques et expérimentales représentant les variations de χ_p / χ_{po}, qui est mesuré avec une meilleure précision. Nous avons vérifié ensuite que le paramagnétisme χ_{P_0} calculé à 0°K n'est pas trop différent du paramagnétisme expérimental.

Groupe A (D ≤ 3 heures).

Par extrapolation, on peut évaluer le paramagnétisme à 0°K qui permet de connaître : $\zeta_0 = -\frac{\Delta E}{2} - \varepsilon_0$ (voir Chapitre III, paragraphe B-1); ε_0 caractérisant surtout l'évolution du paramagnétisme en fonction de la température, il est possible de trouver des courbes théoriques représentant les résultats expérimentaux d'une manière satisfaisante (Fig. 4, 5, 6 et 7). Le Tableau III rassemble les valeurs choisies pour ΔE et ε_0. Nous voyons que pour les cokes prégraphitiques l'énergie d'activation est grande et que le rapport $\frac{\Delta E}{2 \varepsilon_0}$ est toujours important.

(voir Tableau III, page suivante)

La loi du gaz bidimensionnel est donc, dans ces cas là, une approximation valable qui permet de déterminer correctement, compte tenu de la précision des mesures, la valeur du niveau de Fermi à 0°K.

ECHANTILLONS		χ_{p_0} .10^8 uem CGS par g.	ζ_0 eV	ε_0 eV	ΔE eV
HTT	D				
1620°C	1 h 30 mn	3,50 ± 0,50	0,27	0,050	0,44
	3 h	2,21 ± 0,30	0,174	0,037	0,274
1720°C	10 mn	3,77 ± 0,50	0,296	0,056	0,48
	1 h 30 mn	3,75 ± 0,50	0,295	0,030	0,53
	3 h	1,26 ± 0,30	0,099	0,032	0,134
1820°C	1 h 30 mn	2,80 ± 0,40	0,22	0,030	0,38
1920°C	1 h 30 mn	2,10 ± 0,30	0,16	0,0275	0,265

TABLEAU III

Groupe A (D > 3 heures).

L'étude expérimentale montre une rapide diminution du paramagnétisme à 295°K quand la durée de traitement augmente. De plus, le comportement, en fonction de la température, varie considérablement (Fig. 4, 5 et 6); les courbes expérimentales ne peuvent plus être représentées, même approximativement, par la loi du gaz bidimensionnel. Le rapprochement des courbes théoriques et expérimentales nous a permis d'évaluer les deux paramètres à partir desquels nous avons calculé le paramagnétisme théorique à 0°K (Tableau IV). La comparaison avec la valeur expérimentale de χ_{p_0} est en général satisfaisante, compte tenu de la faible précision des mesures.

ECHANTILLONS		ε_0 eV	ΔE eV	χ_{p_0} 10^8 u.e.m. CGS par g	
HTT	D			Théorique	Expérimental
1620°C	6 h	0,0387	0,116	1,23	0,80 ± 0,30
	24 h	0,0387	0,039	0,74	0,60 ± 0,30
1720°C	6 h	0,034	0,069	0,87	0,80 ± 0,30
	24 h	0,030	0,030	0,58	0,85 ± 0,30

TABLEAU IV

Il est intéressant d'observer, sur le Tableau IV, que la largeur ΔE de la bande interdite finit par devenir très faible, même à des températures de traitement inférieures à 2000°C, pourvu que la durée du traitement soit assez longue.

3°) Etude des cokes appartenant au groupe B

Les variations thermiques du paramagnétisme de ces échantillons (Fig. 8 et 9) ne sont pas très différentes de celles des échantillons du groupe A. Cependant, pour les longues durées de traitement, les valeurs du paramagnétisme à 0°K sont nettement supérieures à celles des échantillons correspondants du groupe A et l'étude aux rayons X indique que l'organisation tridimensionnelle est assez avancée. Aussi n'est-il plus possible de négliger le paramètre γ_1 d'interactions entre plans. L'expression théorique (Chapitre III, Paragraphe C-2) donnant le paramagnétisme à 0°K est fonction des trois paramètres ΔE, ε_0 et γ_1 et l'interprétation des résultats expérimentaux devient alors délicate. L'allure des courbes théoriques dépend essentiellement du rapport $\frac{\Delta E}{2\varepsilon_0}$ (Figure 16). Nous avons cherché les meilleures valeurs de ces deux paramètres qui permettent de rapprocher le plus possible les résultats expérimentaux des courbes théoriques. Ensuite, nous avons ajusté le paramètre γ_1 pour retrouver par le calcul la valeur expérimentale du paramagnétisme à 0°K (Tableau V). L'examen des résultats obtenus

ECHANTILLONS		χ_{p_0} 10^8 u.e.m. CGS par g	ε_0 eV	ΔE eV	γ_1 eV
HTT	D				
2030°C	1 h 30 mn	1,70 ± 0,25	0,030	>0,18	< 0,21
	48 h	1,25 ± 0,25	0,035	0,46	0,22
2230°C	1 h 30 mn	1,40 ± 0,25	0,035	0,105	0,2
	24 h	1,30 ± 0,25	0,035	0,07	0,23
2850°C	1 h 30 mn	1,25 ± 0,25	0,035	0,046	0,22

TABLEAU V

montre que la largeur de la bande d'énergie interdite diminue et tend à s'annuler lorsque la température et la durée de traitement augmentent. Au contraire, le paramètre γ_1 d'interactions entre plans prend des valeurs élevées proches de celle admise pour le graphite. Cependant, les valeurs déterminées présentent un caractère essentiellement qualitatif du fait de la précision limitée des mesures du paramagnétisme et des faibles variations thermiques enregistrées.

B - DISCUSSION DES RESULTATS.

1°) Evolution du déficit électronique.

Nous avons supposé l'existence dans la bande de valence d'un déficit d'électrons π qui d'après MROZOWSKI doit diminuer progressivement au cours de la graphitation. Nous pouvons à présent évaluer ce déficit électronique : en effet, le nombre de trous à 0°K dans la bande de valence est :

$$N_0 = \int_{\zeta_0}^{-\frac{\Delta E}{2}} N(E)\, dE \qquad (1)$$

Dans le cas du modèle turbostratique sans interactions entre plans ($\gamma_1 = 0$) l'expression (1) devient :

$$N_0\ (cm^{-3}) = \frac{B}{2}\, \varepsilon_0\, (\Delta E + \varepsilon_0) \qquad (2)$$

et dans le cas du modèle turbostratique avec interactions entre plans ($\gamma_1 \neq 0$) :

$$N_0\ (cm^{-3}) = \frac{B}{4}\, \varepsilon_0\, (\varepsilon_0 + \frac{4\gamma_1}{\pi} + \Delta E) \qquad (3)$$

connaissant ε_0, ΔE et γ_1, nous avons effectué le calcul pour les cokes étudiés ici; les résultats obtenus sont représentés sur les figures 17 et 18. L'examen de la figure 17 montre que le déficit électronique étudié en fonction de D pour la température de traitement de 1620°C passe par

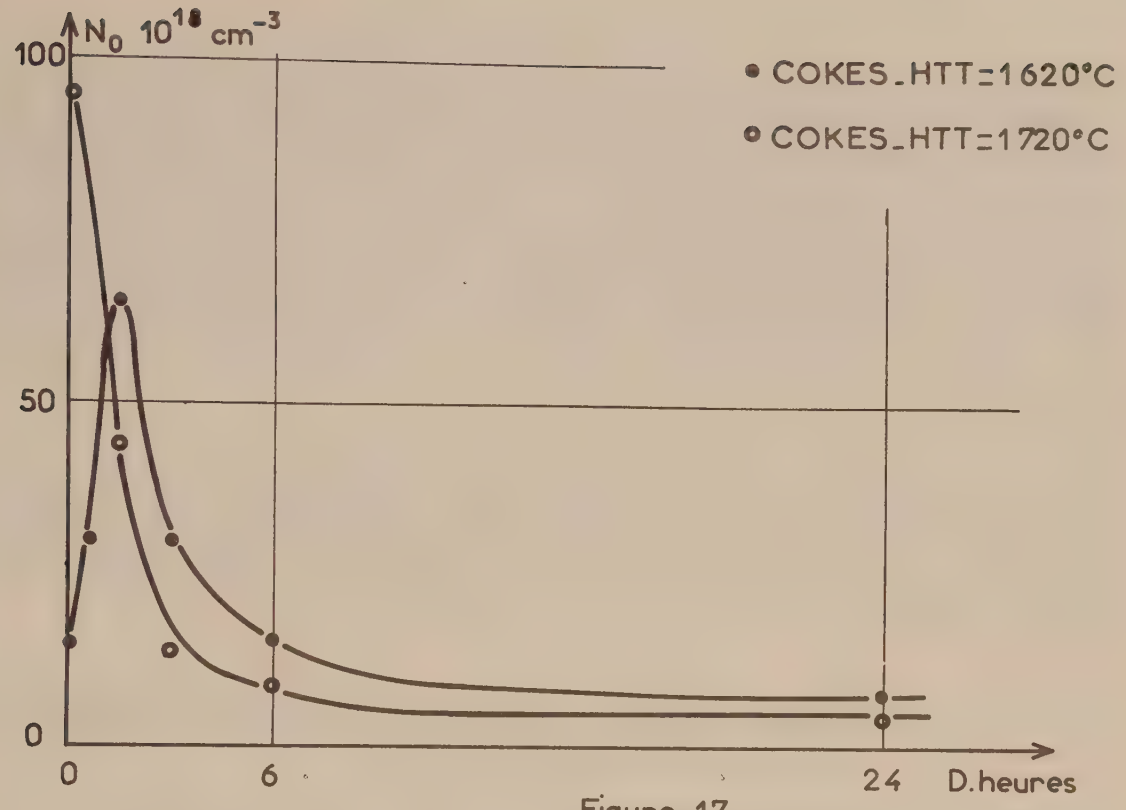


Figure_17_

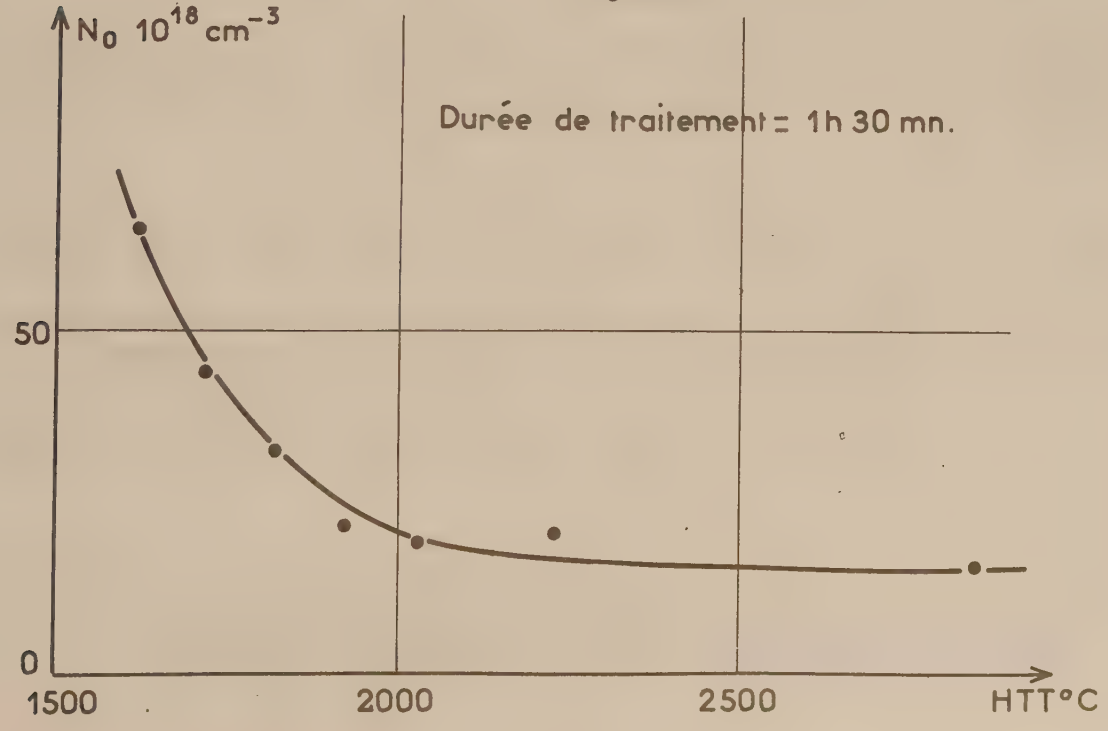


Figure_18_

un maximum et décroît ensuite très rapidement [1] . Ce maximum correspond probablement à un départ massif des hétéroatomes, qui se produit moins rapidement à 1620°C qu'à 1720°C puisque l'énergie thermique fournie (pour rompre les liaisons chimiques) est moins importante. Lorsque la durée de traitement se prolonge, les défauts du réseau cristallin qui constituent des pièges à électrons sont éliminés progressivement. Le déficit électronique s'amenuise et le carbone turbostratique tend vers une structure bidimensionnelle idéale; son paramagnétisme devient faible et finit par n'être plus détectable par RPE (temps de traitement supérieur à 24 h).

De même, le nombre de trous à 0°K diminue régulièrement quand HTT augmente (à durée de traitement constante) (Fig. 18), mais ne disparaît pas totalement. Mais on peut remarquer que même un graphite polycristallin possède toujours des défauts de réseau (voir 2ème Partie, Chapitre IV).

2°) Comparaison avec les résultats obtenus à partir du diamagnétisme.

L'étude expérimentale du diamagnétisme a été effectuée par MAZZA (16). L'interprétation de ces résultats est difficile; jusqu'à présent, la seule tentative est fondée (39)sur le modèle du gaz bidimensionnel de porteurs de charges libres et conduit à l'expression suivante :

$$3\bar{\chi}_d = 3\chi_0 + K_0 \left(1 - e^{-\varepsilon_0/kT}\right) \qquad (4)$$

avec $\bar{\chi}_d$: *susceptibilité diamagnétique moyenne mesurée à la température T.*

χ_0 : *terme constant provenant notamment du diamagnétisme orbital; on peut l'évaluer à $-0,85.10^{-6}$ u.e.m.CGS par gramme.*

K_0 : *terme anisotrope correspondant au diamagnétisme de Landau à 0°K*

ε_0 : *différence d'énergie entre le sommet de la bande de valence et le niveau de Fermi à 0°K*

(1) *Pour les échantillons traités 10 minutes et 40 minutes, nous avons porté les valeurs données dans le Tableau II.*

Nous avons montré que la variation thermique du paramagnétisme n'est convenablement interprétée par la loi du gaz bidimensionnel que si ΔE est nettement supérieur à ε_0 . Par contre, les variations théoriques du diamagnétisme sont assez correctement représentées par la relation (4) quelles que soient la température ou la durée du traitement. C'est pouquoi nous avons utilisé cette expression pour calculser les paramètres k_0 et ε_0 à partir des données expérimentales (16). De plus, MARCHAND (41) a montré que K_0 peut se mettre sous la forme :

$$K_0 = -\frac{4}{3}\left(\frac{2}{c}\right)^2 \left(\frac{e}{h}\right)^2 \frac{1}{N(\zeta_0)} \quad \text{par unité de volume)} \quad (5)$$

où $N(\zeta_0)$ est la densité des niveaux au niveau de Fermi à 0°K. On peut introduire dans cette formule (5), établie pour le gaz bidimensionnel, la valeur de $N(\zeta_0)$ issue du modèle C. T. bidimensionnel :

$$N(\zeta_0) = B|\zeta_0| = B\left| \left|\frac{\Delta E}{2}\right| + |\varepsilon_0| \right| . \qquad (6)$$

Cette opération est sans doute licite, tout au moins pour les échantillons du groupe A ($\Delta E > \varepsilon_0$).

Connaissant ε_0 et K_0 les relations (5) et (6) nous permettent alors de calculer ΔE; l'ensemble des résultats obtenus pour les échantillons appartenant au groupe A est présenté dans le Tableau VI. La valeur de ε_0 évaluée à partir du diamagnétisme suit une évolution semblable à celle issue de l'interprétation du paramagnétisme (Tableaux III et IV); mais le niveau de Fermi "diamagnétique" est toujours un peu plus bas que le niveau de Fermi "paramagnétique". La largeur de la bande d'énergie interdite, calculée à partir du paramagnétisme, est nettement supérieure à celle que fournit le diamagnétisme tant que la durée de traitement du coke est inférieure ou égale à 3 heures. Par contre, pour les temps de traitement importants, l'accord entre les deux séries de valeurs de ΔE devient satisfaisant, compte tenu des erreurs expérimentales et des approximations utilisées dans les calculs théoriques.

(voir Tableau VI, page suivante)

REMARQUE : *Il faut également signaler que les variations du diamagnétisme peuvent être interprétées en supposant que le terme χ_0 indépendant de la température, varie suivant la nature du carbone (42). Mais, compte tenu de la précision limitée des*

ECHANTILLONS		ε_0 eV	ΔE eV
HTT	D		
1620°C	1 h 30 mn	0,059	0,160
	3 h	0,052	0,135
	6 h	0,054	0,130
	24 h	0,052	0,110
1720°C	10 mn	0,060	0,175
	1 h 30 mn	0,047	0,110
	3 h	0,047	0,091
	6 h	0,049	0,072
	24 h	0,049	0,055
1820°C	1 h 30 mn	0,040	0,052
1920°C	1 h 30 mn	0,036	0,022

T A B L E A U VI

mesures du diamagnétisme de nos carbones, il est difficile de déterminer avec précision les trois paramètres ε_0 , K_0 et χ_0 à partir des résultats expérimentaux. En fixant arbitrairement ε_0 on peut déterminer χ_0 et K_0 (16). En utilisant la relation (5) il est alors possible d'évaluer
Les valeurs de la largeur de la bande interdite ainsi obtenues sont beaucoup trop élevées. Aussi avons-nous préféré conserver le modèle simple du gaz bidimensionnel, où les paramètres utilisés possèdent une signification physique bien précise, pour effectuer le calcul.

3°) Etude en fonction des données cristallographiques

Nous pouvons rapporter les valeurs obtenues pour γ_1 et ΔE aux valeurs des paramètres cristallins $\bar{g}$ et L_a mesurés sur les mêmes échantillons (15). Le taux de graphitation $\bar{g}$ qui dépend de l'espacement moyen entre les plans graphitiques doit être lié à γ_1 qui caractérise leurs interactions. Les résultats relatifs au paramagnétisme des échantillons du groupe B conduisent à des valeurs de γ_1 de l'ordre de 0,20 eV à 0,25 eV, alors que les taux de graphitation correspondants varient de 0,65 à 0,95. Or MARCHAND en interprétant l'anisotropie magnétique de pyrocarbones en cours de graphitation a calculé des valeurs de γ_1 nettement inférieures pour des taux de graphitation analogues (37). Cependant, il ne faut pas attacher trop d'importance aux résultats donnés ici pour γ_1, compte tenu de l'imprécision de la mesure du paramagnétisme et de la difficulté d'interprétation des variations thermiques expérimentales.

Nous pouvons également étudier la variation de la largeur ΔE de la bande d'énergie interdite en fonction des dimensions apparentes des cristallites. En effet, nous avons vu au Chapitre III que, suivant les hypothèses de MROZOWSKI, ΔE doit diminuer quand HTT et, par conséquent, L_a augmentent. MROZOWSKI (34) et LOEBNER (43) ont d'ailleurs évalué des valeurs de la bande d'énergie interdite à partir des variations thermiques de la résistivité des carbones. En outre, les molécules aromatiques à noyaux condensés sont des semi-conducteurs intrinsèques dont l'énergie d'activation ΔE diminue quand la taille de la molécule augmente (44). Nous avons calculé le diamètre moyen de ces molécules les plus compactes pour comparer leurs énergies d'activations avec celles données par MROZOWSKI et LOEBNER et avec celles calculées à partir de notre interprétation du paramagnétisme des échantillons appartenant au groupe A. En effet, ces carbones prégraphitiques, où les interactions entre les plans graphitiques sont négligeables, peuvent être considérés comme des molécules aromatiques géantes. Ces comparaisons sont illustrées par la figure 19. A partir d'un modèle de gaz d'électrons libres, PLATT (45) a montré que dans les molécules aromatiques les distances entre les niveaux d'énergie sont inversement proportionnelles à leurs surfaces. Les résultats obtenus par INOKUCHI et AKAMATU (44) d'une part et MROZOWSKI et LOEBNER (43) d'autre part, permettent de vérifier que ΔE est à peu près inversement proportionnel à L_a^2 (Fig. 19). Cependant nos résultats ne semblent pas vérifier cette relation; seuls les échan-

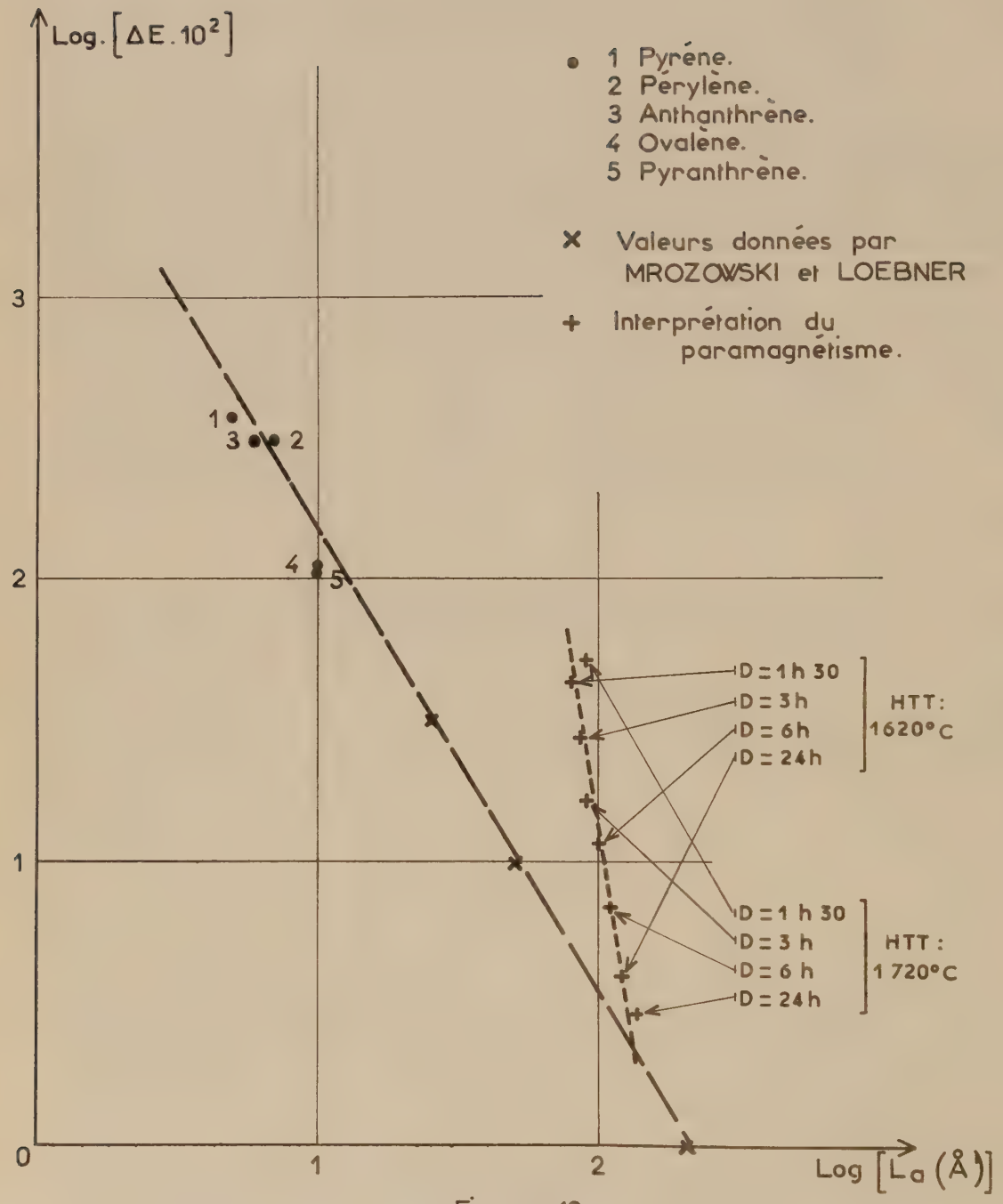

Log. [ΔE.10²]
1 Pyrène.
2 Pérylène.
3 Anthanthrène.
4 Ovalène.
5 Pyranthrène.
Valeurs données par MROZOWSKI et LOEBNER
Interprétation du paramagnétisme.
D = 1 h 30
D = 3 h
D = 6 h
D = 24 h
HTT: 1620°C
D = 1 h 30
D = 3 h
D = 6 h
D = 24 h
HTT: 1720°C
Log [La (Å)]
0
1
2
3

Figure - 19 -

tillons correspondant à une durée de traitement de 24 heures se placent approximativement sur la droite définie par les résultats des auteurs précédents. Les valeurs de ΔE déterminées à partir du diamagnétisme (Tableau VI) sont plus satisfaisantes mais cependant ne se placent pas non plus sur cette droite. Ce désaccord peut être dû en partie à la définition du paramètre L_a dont la signification physique n'est pas très nette (46) et qu'il est probablement erroné de considérer comme représentant le diamètre moyen des ensembles aromatiques où les électrons sont délocalisés. Cependant, les grandes valeurs de ΔE déterminées à partir du paramagnétisme pour les échantillons de courtes durées de traitement sont sans doute excessives.

4°) Validité du modèle utilisé.

La discussion qui précède ainsi que la comparaison des valeurs de ΔE issues de l'interprétation du diamagnétisme et du paramagnétisme nous a conduits à conclure que ces dernières sont sans doute trop grandes. Nous sommes ainsi amenés à mettre en cause la validité du modèle utilisé pour ces interprétations.

En utilisant une modification du modèle de SLONZCEWSKI et WEISS, nous avons supposé implicitement la structure des carbones pré-graphitiques assez semblable à celle du graphite. Or, leurs cristallites sont désorientés les uns par rapport aux autres, ils ont des dimensions finies et ne possèdent une structure périodique qur sur de courtes distances. D'après BARRIOL (47) on peut certes considérer que les carbones turbostratiques possèdent une structure de bandes formée par un ensemble statistique de niveaux d'énergie électroniques. Mais il est possible que la forme de ces bandes ne soit pas du tout analogue à celle du graphite. En outre, du fait de la faible dimension des cristallites, la largeur des bandes d'énergie est finie et peut être relativement étroite lorsque le carbone est peu graphité. Aussi est-il possible que l'expression générale du paramagnétisme (Chapitre II, paragraphe A) que nous avons utilisée ne soit pas valable si, par exemple, la largeur de la bande de valence est faible devant la largeur de la bande interdite.

On peut penser que dans certains cas les termes proportionnels au champ magnétique entrant dans l'expression du moment paramagnétique ne sont plus négligeables. Cependant, aucune mesure expérimentale ne vient à l'appui d'une telle hypothèse, nous pouvons seulement

signaler qu'il a déjà été vérifié que la susceptibilité diamagnétique de certains carbones est indépendante du champ magnétique (41).

Enfin, jusqu'à présent, nous avons considéré les carbones prégraphitiques comme des substances homogènes. Or certains faits conduisent à mettre en doute cette hypothèse. En effet, les échantillons traités à 1520° et 1620°C présentent un paramagnétisme composite provenant de deux "phases" en apparence indépendantes dont l'une contient des centres paramagnétiques sans doute localisés sur des défauts du réseau. Quand la durée de traitement à 1620°C croît, le nombre de défauts augmente (Fig. 17). On peut alors penser que les électrons célibataires "piégés" dans ces défauts sont alors suffisamment nombreux et proches les uns des autres pour créer une bande d'impuretés qui donneraitnaissance à un "paramagnétisme extrinsèque" se superposant au "paramagnétisme intrinsèque" dû à la structure des bandes d'énergie π du carbone prégraphitique. Cette bande d'impuretés doit progressivement disparaître quand la durée de traitement augmente. Pour rendre compte des résultats expérimentaux, il faudrait cependant supposer que la variation thermique du paramagnétisme de la bande d'impuretés soit assez semblable à celle du paramagnétisme intrinsèque. En outre, les porteurs de charges libres de cette bande d'impuretés doivent être des électrons peu mobiles pour qu'on puisse négliger leur diamagnétisme. On peut remarquer aussi que l'introduction d'une telle bande d'impureté dans le modèle faciliterait l'interprétation du coefficient de Hall (40).

C - INTERPRETATION DU PHENOMENE DE GRAPHITATION.

L'étude des variations thermiques du paramagnétisme de ces cokes de brai et la confrontation de nos résultats avec ceux provenant de l'étude des autres propriétés électroniques permettent de préciser les stades essentiels suivants de la graphitation :

1°- Début du processus de graphitation

Un paramagnétisme détectable par RPE apparaît lorsque HTT atteint 1520°C. Le départ des hétéroatomes et la rupture des liaisons de certains carbones donnent donc naissance à des centres

localisés qui fournissent une composante de Curie au paramagnétisme observé. (Ces centres localisés peuvent avoir un caractère beaucoup plus durable dans certains carbones tels que les noirs de carbone (25).) Les sites actifs créés sont à l'origine du déclenchement de la croissance des ensembles aromatiques et sont nécessaires au développement de la structure bidimensionnelle (18).

Leur nombre croît et tandis que le paramagnétisme prend une valeur maximale le coefficient de Hall change de signe et devient positif (17). L'étude aux rayons X montre que L_a croît très lentement durant cette période qui correspond à la première transformation de la couche élémentaire envisagée par MERING et MAIRE (45).

2°) Développement de la structure bidimensionnelle.

Quand la durée de traitement augmente,les défauts s'éliminent progressivement et le nombre de trous dans la bande de valence diminue rapidement. La "bande d'impuretés" disparaît, les carbones prégraphitiques deviennent des substances plus homogènes et les résultats obtenus à partir du paramagnétisme et du diamagnétisme de la bande π deviennent cohérents.

3°) Passage du carbone "bidimensionnel" au carbone "tridimensionnel".

L'étude aux rayons X montre que la transition entre ces deux structures s'effectue d'une manière rapide vers 1900°C. La susceptibilité paramagnétique ne tend plus vers une valeur minimale (Tableau I), l'effet Hall commence à décroître et la susceptibilité diamagnétique atteint alors sa valeur maximale.

4°) Développement de la structure tridimensionnelle.

L'organisation tridimensionnelle s'effectue plus rapidement et comme nous l'avons montré, en interprétant les variations

thermiques du paramagnétisme des échantillons appartenant au groupe B, les interactions entre les plans graphitiques ne sont plus négligeables et l'énergie d'activation ($\Delta E + \varepsilon_0$) diminue et tend à s'annuler. L'étude du coefficient de Hall qui diminue et devient négatif et de la magnétorésistance qui croît régulièrement (17) permet de suivre également l'évolution du carbone prégraphitique vers le graphite.

D - CONCLUSION

L'étude du paramagnétisme, en fonction de la température et de la durée de traitement, de cette série de cokes de brai, nous a permis de confirmer que le phénomène de graphitation s'effectue en deux phases essentielles, correspondant à la mise en place de structures "bipériodiques" puis "tripériodiques". Nous avons montré en outre que le début de la graphitation est caractérisé par un changement dans la nature du paramagnétisme (centres localisés se transformant en porteurs de charges libres) lié à l'apparition des bandes d'énergie dans les carbones turbostratiques.

Pour interpréter les variations thermiques du paramagnétisme des porteurs de charges, nous avons utilisé un modèle phénoménologique (modèle du carbone turbostratique) issu d'une modification du modèle de SLONCZEWSKI et WEISS. Nous avons vu que le modèle du gaz bidimensionnel, où les porteurs de charges sont considérés comme libres sur toute la surface de délocalisation, n'est qu'un cas limite du modèle du carbone turbostratique. Pour expliquer le paramagnétisme des carbones à structure bipériodique, nous n'avons tenu compte que de l'environnement d'un atome de carbone dans le plan graphitique. Nous avons ensuite pris en considération les interactions qui existent entre les plans graphitiques voisins pour interpréter le paramagnétisme des carbones traités au-dessus de 2000°C.

Malgré quelques déficiences (valeurs excessives de ΔE) ce modèle se rapproche sans doute assez de la réalité et donne une interprétation convenable des résultats expérimentaux obtenus.

B I B L I O G R A P H I E

1.- Ye K. ZAVOISKY - Doctor's dissertation Moscou FIAN 1944 J. Phys. USSR (9) 245 1945

2 .- D.J.E. INGRAM - Spectroscopy at radio & microwave frequencies Butterworths Scientific publications - 1955 - Free radicals as studied by E.S.R. (Butterworths Scientific publications - 1955)

3 .- R. FREYNMAN & M. SOUTIF - "La spectroscopie Hertzienne appliquée à la Chimie (Ed. Dunod - 1960)

4 .- G. FEHER - Bell system Tech. J. 1957 36 449

5 .- P. DELHAES - Thèse de 3e Cycle - Bordeaux - 1963

6 .- J.V. ZANCHETTA - Thèse de 3e Cycle - Bordeaux 1961

7 .- L.S. SINGER , W.J.SPRY & W.H. SMITH - Proc. of 3rd Carbon Conf. Buffalo 1959 p.123

8 .- F.J. DYSON - Phys. Rev. 98 349 (1955)

9 .- G. FEHER & A.F. KIP - Phys. Rev. 98 337 (1955)

10.- G. WAGONER - Proc. 4th Carbon Conf. Buffalo 1959 p.197

11.- L.S. SINGER & J. KOMMANDEUR - J. Chem. Phys. 34 133 (1961)

12.- A. PACAULT & A. MARCHAND - J. Chim. Phys. 57 873 (1960)

13.- A. PACAULT &.A. MARCHAND et Coll. - J. Chim. Phys. 57 892 (1960)

14.- A. PACAULT, A. MARCHAND & M. MAZZA - J. Chim. Phys. 59 657 (1962)

15.- M. MAZZA, H. GASPAROUX & J. AMIELL - J. Chim. Phys. 61 729 (1964)

16.- M. MAZZA - J. Chim. Phys. 61 721 (1964)

17.- A. FORCHIONI ; F. BOISARD & P. DELHAES - J. Chim. Phys. 61 1289 (1964)

18.- M. CERUTTI, J. UEBERSFELD , J. MILLET & J. PARISOT - J. Chim. Phys. 57 907 (1960)
J. MILLET , M.CERUTTI & J. UEBERSFELD - 6th Carbon Conf. Pittsburgh 1963 Communication n° 92

19.- L.S. SINGER & G. WAGONER - Proc. 5th Carbon Conf. Penn State 1961 Tome II p.65

20.- J.E. CASTLE - Phys. Rev. 92 1063 (1953)

21.- J.E. CASTLE & D.C. WOBSCHALL - Proc. 3rd Carbon Conf. Buffalo 1953 p. 129

22.- R.L. COLLINS, M.D. BELL & G. KRAUSS - J. Appl. Phys. 30 56 (1959)

23.- K. ANTONOWICZ - Proc. 5th Carbon Conf. Penn State 1961 Tome I p.56

24.- Y. YOKOZAWA - J. Chem. Phys. 37 (1) 204 (1962)

25.- S. MROZOWSKI - Communication privée - Bordeaux,octobre 1964

26.- J.W. Mc CLURE & L.B. SMITH - Proc. 5th Carbon Conf. Penn State 1961 Tome II p. 3

27.- J.V. ZANCHETTA - Thèse de Doctorat - Bordeaux - 1965

28.- W. PAULI - Z. Physik 41 81 (1927)

29.- C. KITTEL - Introduction to Solid State Physics p.260(2nd Edition John Wiley & sons 1956).

30.- J.C. SLONCZEWSKI & P.R. WEISS - Phys. Rev. 109 272 (1958)

31 - A. MARCHAND- C.R. Acad. Sc. 256 3078 (1963)

32.- A. PACAULT - Eléments de Thermodynamique statistique p. 62 (Ed. Masson - 1963)

33.- E.C. STONER - Proc. Roy. Soc. A 152 672 London (1935)

34.- S. MROZOWSKI - Phys. Rev. 77 838 (1950) - 85 609 (1952)

35.- J.W. Mc CLURE - Phys. Rev. 108 612 (1957)

36.- P. NOZIERES - Phys. Rev. 109 1510 (1957)

37.- A. MARCHAND - Carbon 1 (1) 75 (1963)

38.- R.R. HAERING & P.R. WALLACE - J. Phys. Chem. Solids 3 253 (1957)

39.- A. MARCHAND - Thèse de Doctorat - Paris - 1956

40.- A. FORCHIONI - Thèse de 3e Cycle - Bordeaux - 1963

41.- A. MARCHAND & N. LUMBROSO - Proc. 4th Carbon Conf. Buffalo p.189 (1959)

42.- E. POQUET & A. PACAULT - Carbon 1 (1) 71 (1963)

43.- E.E. LOEBNER - Phys. Rev. 102 46 (1956)

44.- H. AKAMATU & H. INOKUCHI - Proc. 3rd Carbon Conf. Buffalo p.51 (1959)

45.- J.R. PLATT - J. Chem. Phys. 22 1448 (1954)

46.- J. MERING & J. MAIRE - Les carbones Tome I ch. IV (Ed. Masson (1965)

47.- J. BARRIOL - Les Carbones Tome I Ch. VI (Ed. Masson 1965)

48.- J. UEBERSFELD - Les Carbones Tome I ch. VIII (Ed. Masson 1965)

DEUXIEME PARTIE

INFLUENCE DU BORE
SUR LES PROPRIETES ELECTRONIQUES
DES CARBONES

CHAPITRE I

GENERALITES

.°.

La structure des niveaux d'énergie électronique d'un solide peut être efficacement étudiée en faisant varier le nombre des porteurs de charges qu'il contient. Cette variation du nombre de porteurs s'obtient en créant des défauts de réseau ou en introduisant des impuretés en petites quantités; on dit que l'on effectue alors un dopage. Il est nécessaire que ces défauts ou ces impuretés modifient aussi peu que possible la géométrie et les dimensions du réseau de manière à laisser intactes les bandes d'énergie du solide initial.

A - INTERET DE LA SUBSTITUTION DU BORE DANS LES CARBONES.

De nombreux travaux ont déjà été effectués pour tenter d'introduire des défauts ou des impuretés dans divers carbones. Les résultats obtenus qui ont été analysés par HENNIG (1) montrent que les défauts de réseau ne sont pas faciles à créer en quantités désirées et que les impuretés insérées modifient en général les dimensions de la maille cristalline. L'introduction d'atomes étrangers en position de substitution dans le réseau graphitique apparaît ainsi comme étant une solution particulièrement intéressante.

Dans la plupart des cas, on a d'abord pensé à utiliser le bore et l'azote, qui encadrent le carbone dans la classification périodique et dont les atomes sont sensiblement aussi volumineux. C'est pourquoi nous avons choisi le bore pour la présente étude : cet élément, qui possède un électron de valence de moins que le carbone, est un accepteur d'électrons lorsqu'il est substitué dans le réseau du carbone. La

similitude des volumes atomiques permet de supposer que la substitution au carbone d'une faible quantité de bore n'altèrera pas les paramètres géométriques du réseau et par conséquent ne modifiera pas les interactions entre le réseau et les porteurs de charges, la mobilité de ces derniers ne sera donc pas affectée. On peut prévoir que la perturbation essentielle sera un abaissement du niveau de Fermi. En première approximation, cette augmentation du nombre de porteurs positifs doit améliorer la conductivité électrique, élever le coefficient de Hall (1) et abaisser la susceptibilité diamagnétique (2) du graphite.

Si, du point de vue théorique, la substitution du bore semble être un procédé intéressant, elle présente des difficultés d'ordre pratique. Il faut être certain que le bore se substitue bien au carbone et qu'il se répartit d'une manière homogène dans le solide. Nous allons examiner les diverses méthodes déjà utilisées et les résultats obtenus.

B - METHODES D'INTRODUCTION DU BORE ET RESULTATS ANTERIEURS.

On peut distinguer trois méthodes essentielles :

1°) Introduction du bore au cours de la formation du carbone.

Cette méthode semble a priori la plus efficace car on peut espérer placer la quasi totalité des atomes de bore en substitution dans le réseau, et ceci d'une manière très homogène. Elle a été essentiellement utilisée pour fabriquer des films pyrolytiques et des plaques de pyrocarbones borés. GRISDALE , PFISTER et Van ROOSBROECK (3) ont été les premiers à fabriquer des films pyrolytiques de borocarbones par décomposition thermique du méthane et du trichlorure de bore sur un support de céramique vers 1200°C. Leurs mesures de résistivité ont montré que le coefficient thermique de la résistivité diminue quand le taux de bore augmente jusqu'à 3 %. BOWMAN, KRUMHANSL et MEERS (4) ont également noté une amélioration de la conductivité électrique sans aucune variation de la conductivité thermique sur des films pyrolytiques contenant 0,1 % de bore. Récemment KLEIN et STAUB (5) ont introduit jusqu'à 1 % de bore dans des plaques de pyrocarbones par décomposition thermique simultanée d'un hydrocarbure et

d'un borane sur une paroi métallique portée à 2100°C. Ils ont constaté une augmentation de la conductivité électrique, de l'effet Hall et du pouvoir thermoélectrique avec le taux de bore. Sur des échantillons identiques, KOTLENSKY et MARTENS (6) ont remarqué l'amélioration de certaines propriétés mécaniques.

2°) Introduction du bore après carbonisation et avant graphitation.

C'est la méthode employée par ALBERT et PARISOT (7). Deux mélanges : coke de pétrole-goudron de houille et noir de fumée-goudron de houille contenant 0,8 % d'acide borique ont été traités à 1100°C, puis graphités à 1800°C et 2500°C. Dans une seconde étude le traitement à 1100°C a précédé l'imprégnation d'acide borique. Les auteurs ont constaté une augmentation de la conductivité électrique et une diminution de la conductivité thermique. L'étude de leurs échantillons par diffraction des rayons X leur a permis de conclure que la présence du bore accélère la graphitation.

3°) Introduction du bore dans un carbone déjà graphité.

Il y a quelques années que SHEPARD, PATTIN et WESTBROOK (8) ont signalé l'intérêt du thermocouple graphite-graphite boré utilisable à haute température. L'effet du dopage au bore sur les propriétés électroniques du graphite monocristallin a été étudié d'une manière assez complète par SOULE (9). Le bore est introduit par diffusion à 3000°C sous atmosphère d'argon durant une heure. Ce traitement suffit, d'après SOULE, pour obtenir des monocristaux dopés d'une manière homogène.

A partir des calculs théoriques de Mc CLURE (10), SOULE a pu lier la variation du niveau de Fermi du graphite à la diminution observée du diamagnétisme à 295°K. Il a également constaté une variation de la magnétorésistance et de la conductivité électrique avec le taux de bore. Les résultats relatifs au diamagnétisme et à l'effet Hall permettent d'évaluer le nombre de trous positifs dûs au bore et montrent que 75 % environ du bore introduit est effectivement entré en substitu-

tion dans le réseau.

WAGONER (11) a étudié la résonance paramagnétique électronique de ces mêmes échantillons et mesuré la variation du facteur de décomposition spectrale en fonction du taux de bore; ses résultats ont été interprétés par Mc CLURE et YAFET (12).

ARAI et KANTER (13) ont montré, plus récemment, que les paramètres cristallins du graphite augmentent lorsque le taux de bore est supérieur à 4 %. Ils ont même constaté la formation de carbure de bore lorsque le pourcentage de bore devient assez élevé. Cependant, SOULE (9) ne note aucune variation des paramètres cristallins, le taux de bore restant toujours inférieur à 0,5 % dans ses expériences.

L'ensemble de ces résultats montre que le bore se substitue (au moins partiellement) au carbone et que les propriétés électroniques varient dans le sens prévu. Les renseignements obtenus sur l'effet de la substitution du bore dans les carbones en cours de graphitation restent cependant qualitatifs car on se heurte à deux problèmes :

- les méthodes de dosage ne peuvent fournir que la quantité globale de bore introduite dans le carbone et non la fraction entrée en substitution.

- On ne possède pas de modèle théorique suffisamment élaboré qui permette de calculer a priori l'effet de l'introduction d'une quantité connue de bore sur l'ensemble des propriétés électroniques.

Ce n'est qu'à partir de la mesure de diverses propriétés électroniques et structurales d'un même échantillon que l'on peut espérer résoudre ce double problème. C'est pourquoi dans cette étude nous avons utilisé les diverses techniques de mesure des propriétés électroniques disponibles au laboratoire. Avant de présenter les résultats obtenus, nous allons d'abord décrire brièvement ces dispositifs expérimentaux.

C - PROPRIETES ELECTRONIQUES ET STRUCTURALES ETUDIEES.

La susceptibilité paramagnétique a été évaluée par RPE. Dans certains cas, nous avons pu aussi étudier la largeur de la raie de résonance et la valeur du facteur de décomposition spectrale. Pour ces mesures nous avons utilisé les appareils décrits dans la première

partie (Chapitre I).

En outre, nous avons étudié :

1°) La susceptibilité diamagnétique.

Les mesures à température ordinaire ont été effectuées au moyen d'une balance de WEISS de construction courante (14) avec une précision d'environ 1 %. Une thermobalance magnétique utilisant la méthode de Faraday, mise au point au laboratoire a été utilisée (15) pour l'étude du diamagnétisme en fonction de la température (de 78°K à 700°K).

2°) Le coefficient de Hall.

Les mesures à 295°K sur des échantillons pulvérulents ont été effectuées grâce à des appareils mis au point par BOTHOREL (16) et CHERVILLE (17) et les mesures en fonction de la température sont réalisées dans un dispositif spécial (18). Un appareil réalisé par GROMB (19) permet d'étudier l'effet Hall des échantillons se présentant sous forme compacte. Le coefficient de Hall y est mesuré sur des petites plaquettes parallélipipédiques à des températures variant de 78°K à 300°K.

A chaque expérience, le courant électrique et l'induction magnétique sont, tour à tour, inversés et la différence de potentiel de Hall mesurée est la moyenne de quatre valeurs obtenues; les effets parasites pouvant exister sont ainsi éliminés. La précision moyenne des mesures est d'environ 10 %.

3°) La résistivité et la magnétorésistance.

Les dispositifs expérimentaux cités ci-dessus permettent également l'étude de la résistivité et la magnétorésistance. La valeur de la résistivité mesurée sur une poudre maintenue sous une pression suffisamment élevée est reproductible mais ne possède pas de signification physique (20). C'est pourquoi nous nous sommes contentés pour les échantillons pulvérulents d'évaluer la magnétorésistance (variation de résistivité en présence du champ magnétique) qui, elle, peut faire dans une certaine mesure l'objet d'une interprétation théorique.

4°) Etude par diffraction des rayons X

Afin de connaître l'état de graphitation des carbones dopés et l'influence possible du bore sur la graphitation, nous avons également mesuré la distance moyenne d_{002} entre les plans graphitiques et calculé le degré de graphitation $\overline{g}$ correspondant.

Pour étudier l'effet du bore sur les propriétés électroniques et structurales, nous avons successivement envisagé les trois méthodes d'introduction du bore que nous venons d'analyser. Les résultats expérimentaux obtenus ont été interprétés à partir du modèle du carbone turbostratique développé au cours de la première partie.

Nous avons tout d'abord envisagé l'influence du bore sur deux types différents de carbones prégraphitiques :

- un pyrocarbone dans lequel le bore est introduit au cours de la carbonisation,
- un coke de brai partiellement graphité au moment où le dopage est effectué.

Les deux études nous ont permis d'étudier l'influence du bore sur la graphitation et de comparer l'efficacité du bore introduit avant et après carbonisation de l'échantillon.

Ensuite nous avons envisagé l'influence du bore sur les propriétés électroniques d'un graphite polycristallin; en supposant la bande d'énergie interdite nulle dans le modèle CT, nous avons pu expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux. Nous allons exposer, à présent, les résultats obtenus dans chaque étude.

CHAPITRE II

PROPRIETES ELECTRONIQUES D'UN PYROCARBONE BORE

A - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Le pyrocarbone boré initial est fabriqué par décomposition thermique d'un mélange de méthane et de composés borés volatils sur un support graphitique plan porté à (2100 ± 50°C); le pyrocarbone ainsi obtenu contient (0,16 ± 0,02) % de bore (1)

En effectuant l'étude des paramètres structuraux, GASPAROUX (21) a montré que le taux de graphitation varie de 0,75 à 0,27 pour des échantillons prélevés en divers points de l'épaisseur de la plaque de pyrocarbone. D'autre part, une étude préliminaire a montré que le coefficient de Hall et la résistivité du pyrocarbone varient d'un échantillon à un autre. Par conséquent, la plaque de pyrocarbone boré n'apparaît pas être un matériau homogène. Au cours de la fabrication du pyrocarbone deux facteurs essentiels peuvent varier de façon notable :

- le taux de bore en position de substitution dans le réseau graphitique;
- la durée et la température du traitement thermique subies par les différentes couches du pyrocarbone au cours du dépôt.

(1) *Ce pyrocarbone a été fourni par Monsieur TOMBREL de la Société "Carbone Lorraine" que nous remercions vivement.*

Afin d'éviter ces inconvénients, nous avons prélevé un seul échantillon sur la plaque de pyrocarbone et nous l'avons traité successivement à 2480°, 2585°, 2690°, 2795° et 2900°C pendant 3 heures. Pour suivre l'évolution de la graphitation après chaque traitement, nous avons déterminé le taux de graphitation et étudié différentes propriétés électroniques. Nous avons mesuré le coefficient de Hall A, la résistivité $\rho_{//}$ et la magnétorésistance $\frac{\Delta R}{R}$ dans la direction des plans de dépôt du pyrocarbone; l'étude par RPE nous a permis d'évaluer le paramagnétisme χ_p et le facteur de décomposition spectrale g_s de ces échantillons.

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1°) Etude par diffraction des rayons X

Le taux de graphitation du pyrocarbone initial est particulièrement élevé (Tableau I). Les retraitements successifs sur le même échantillon s'additionnent et favorisent la graphitation qui apparaît ici rapide et complète.

H.T.T.	g
2100	0,81
2480	0,85
2585	0,91
2690	0,99
2795	0,99
2900	1

TABLEAU I

En comparant ces résultats à ceux précédemment obtenus sur un pyrocarbone non boré (22), on peut conclure que le bore joue ici le rôle de catalyseur de graphitation. En étudiant l'anisotropie diamagnétique de ces échantillons, GASPAROUX (21) a également montré que le bore accélère le processus de graphitation du pyrocarbone.

2°) Etude de l'effet Hall, de la résistivité et de la magnétorésistance.

Les évolutions du coefficient de Hall et de la résistivité à 295°K en fonction de HTT sont représentées sur la Figure 1. Nous observons une variation régulière de chaque propriété et nous notons que le coefficient de Hall passe par un léger minimum lorsque HTT est voisin de 2700°C. L'étude en fonction de la température nous permet de constater une quasi invariance aussi bien du coefficient de Hall que de la résistivité (Figures 2 et 3). Nous avons, en outre, mesuré la magnétorésistance qui est toujours très faible, et souvent négative à la température de l'azote liquide (Tableau II).

H.T.T. ° C	$\frac{\Delta R}{R}.10^3$ à 295°K	$\frac{\Delta R}{R}.10^3$ à 78°K
2100	- 1,5 ± 0,5	- 8 ± 0,5
2480	0 ± 0,5	- 4 ± 0,5
2585	0 ± 0,5	- 4 ± 0,5
2690	0 ± 0,5	- 3,5 ± 0,5
2795	+ 0,8 ± 0,5	- 3 ± 0,5
2900	2 ± 0,5	0 ± 0,5

(B = 11.240 gauss)

TABLEAU II

La comparaison de ces résultats expérimentaux avec ceux obtenus par GROMB (19) sur un pyrocarbone non boré déposé dans les mêmes conditions montre que le bore introduit a modifié très profondément les propriétés galvanomagnétiques.

3°) Etude par R.P.E.

Le pyrocarbone initial.

Les premières expériences ont été effectuées sur de

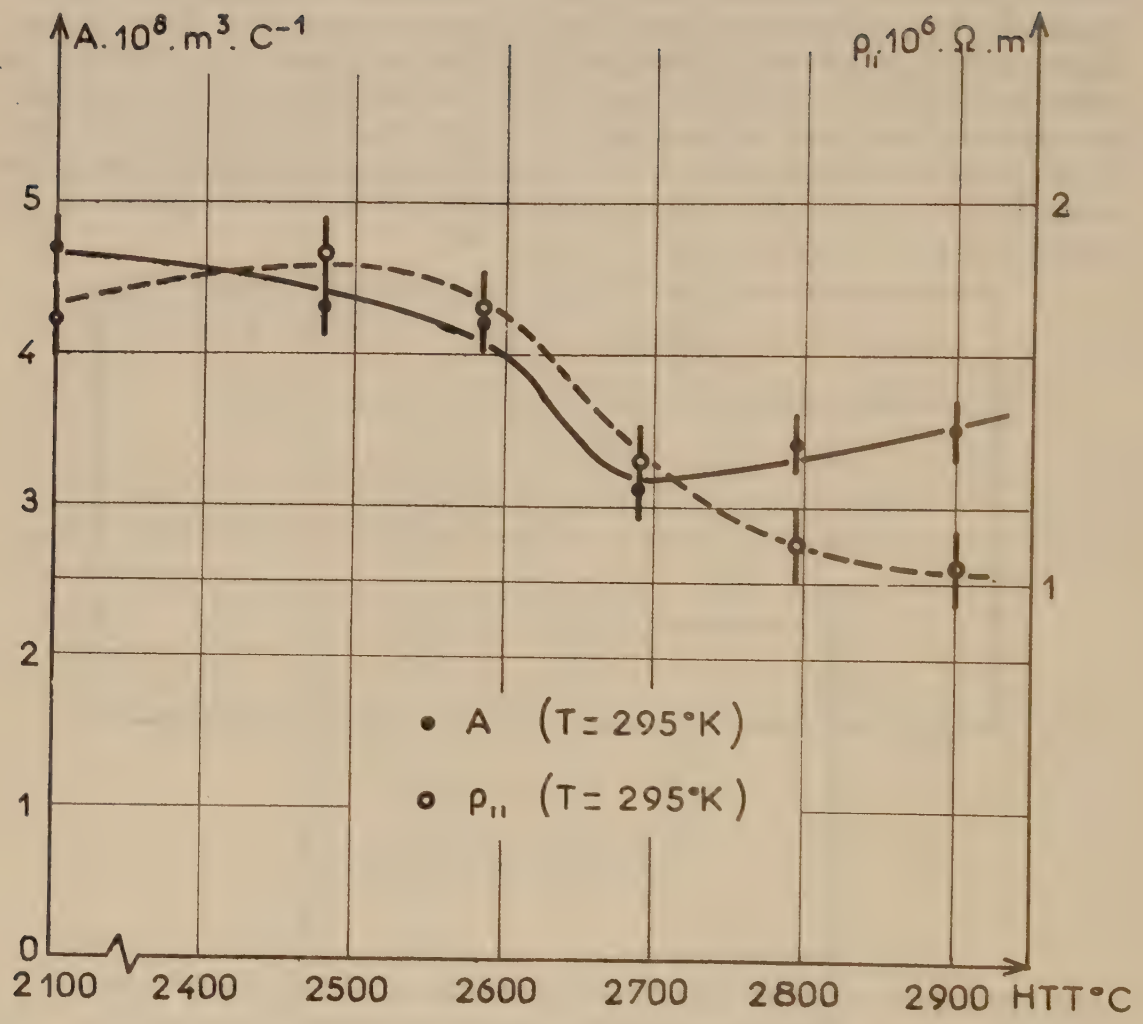

A. 10⁸. m³. C⁻¹
ρ⊥ 10⁶. Ω .m
5
4
3
2
1
0
2
1
2100
2400
2500
2600
2700
2800
2900
HTT°C
• A (T= 295°K)
o ρ⊥ (T= 295°K)

Figure - 1 -

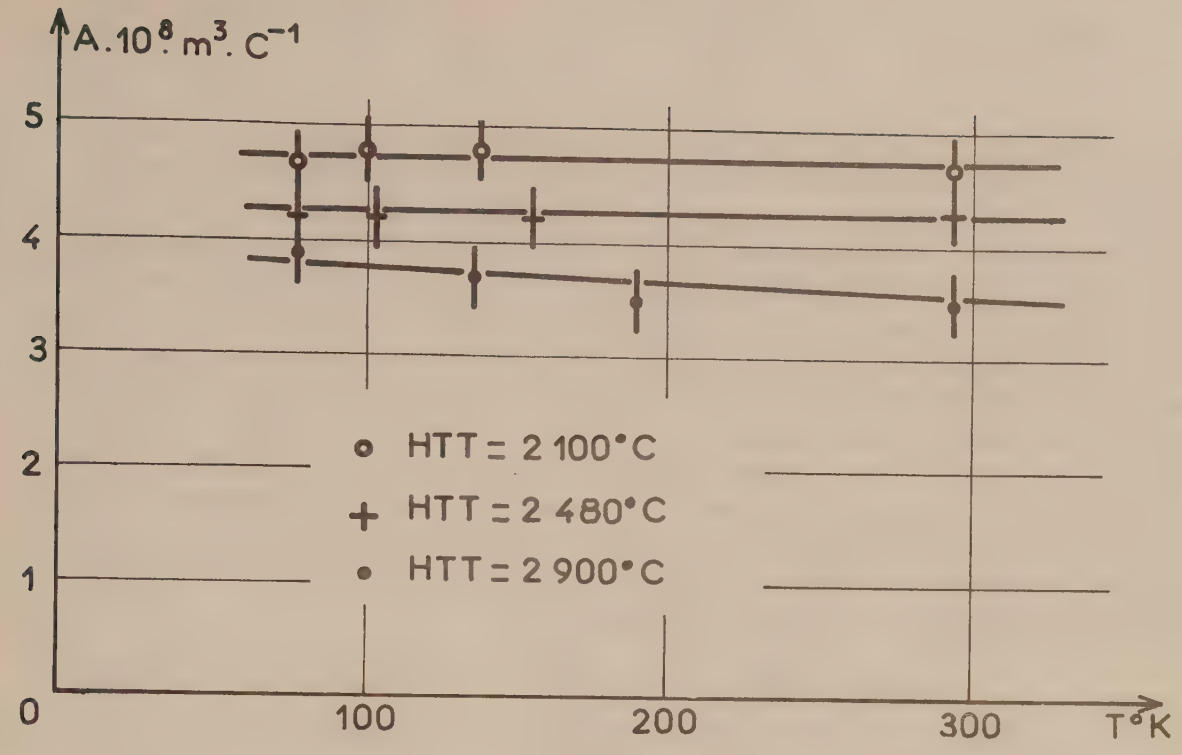


Figure - 2 -

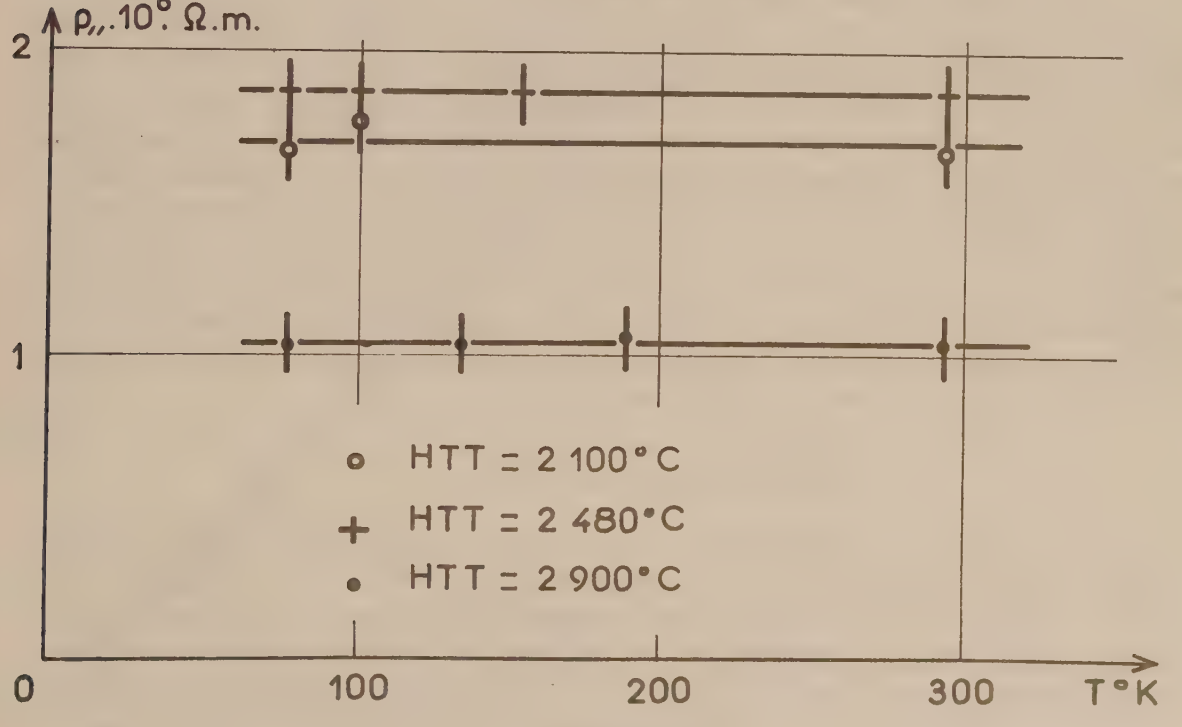


Figure - 3 -

petites plaquettes de pyrocarbone. La courbe de résonance, de forme dysonienne est semblable à celle observée par WAGONER (23) sur le monocristal de graphite. La largeur entre points d'inflexion varie de 0,375 à 2 gauss environ suivant l'endroit où est prélevé l'échantillon. Le résultat confirme l'hétérogénéité de la plaquette qui a été mise en évidence par l'étude aux rayons X. Nous avons effectué à diverses températures des mesures du facteur de décomposition spectrale g_s en fonction de l'orientation de la plaquette par rapport au champ magnétique. Dans tous les cas g_s demeure égal à $2,0026 \pm 0,00005$. Afin de pouvoir effectuer des mesures quantitatives du paramagnétisme, nous avons broyé le pyrocarbone jusqu'à ce que les particules soient inférieures à la profondeur de pénétration de l'onde haute fréquence. La raie de résonance est alors symétrique et de forme à peu près lorentzienne à température ordinaire (Figure 4).

La susceptibilité paramagnétique du pyrocarbone est égale à : $\chi_p = (2,70 \pm 0,25).10^{-8}$ u.e.m. CGS par gramme à 295°K

Nous avons étudié la variation thermique du paramagnétisme qui se comporte d'une manière assez particulière. En effet, la forme de la courbe de résonance varie suivant la température; à basse température les ailes de la courbe d'absorption s'élargissent considérablement (Figure 4). Pour chaque mesure de la susceptibilité χ_p une double intégration graphique de la courbe fournie par le spectromètre est alors nécessaire; par cette méthode, la précision de la mesure n'excède pas 30 % environ. A cette précision, le paramagnétisme observé est à peu près indépendant de la température (Figure 5). Nous avons également étudié le comportement de la largeur S_F de la courbe de résonance entre les points d'inflexion qui est inversement proportionnelle à la température de mesure (Figure 5).

Les échantillons retraités.

Après chaque traitement, un petit morceau de la plaquette est prélevé et broyé pour effectuer l'étude par RPE. Les raies de résonance relatives à ces échantillons sont très larges : aussi les déterminations du paramagnétisme et du facteur de décomposition spectrale sont-elles moins précises (Tableau III). Cependant, compte tenu de l'incertitude expérimentale, ils apparaissent tous deux à peu près constants au cours des traitements successifs. Nous avons étudié leurs variations thermiques pour les échantillons retraités à 2480°C et 2900°C

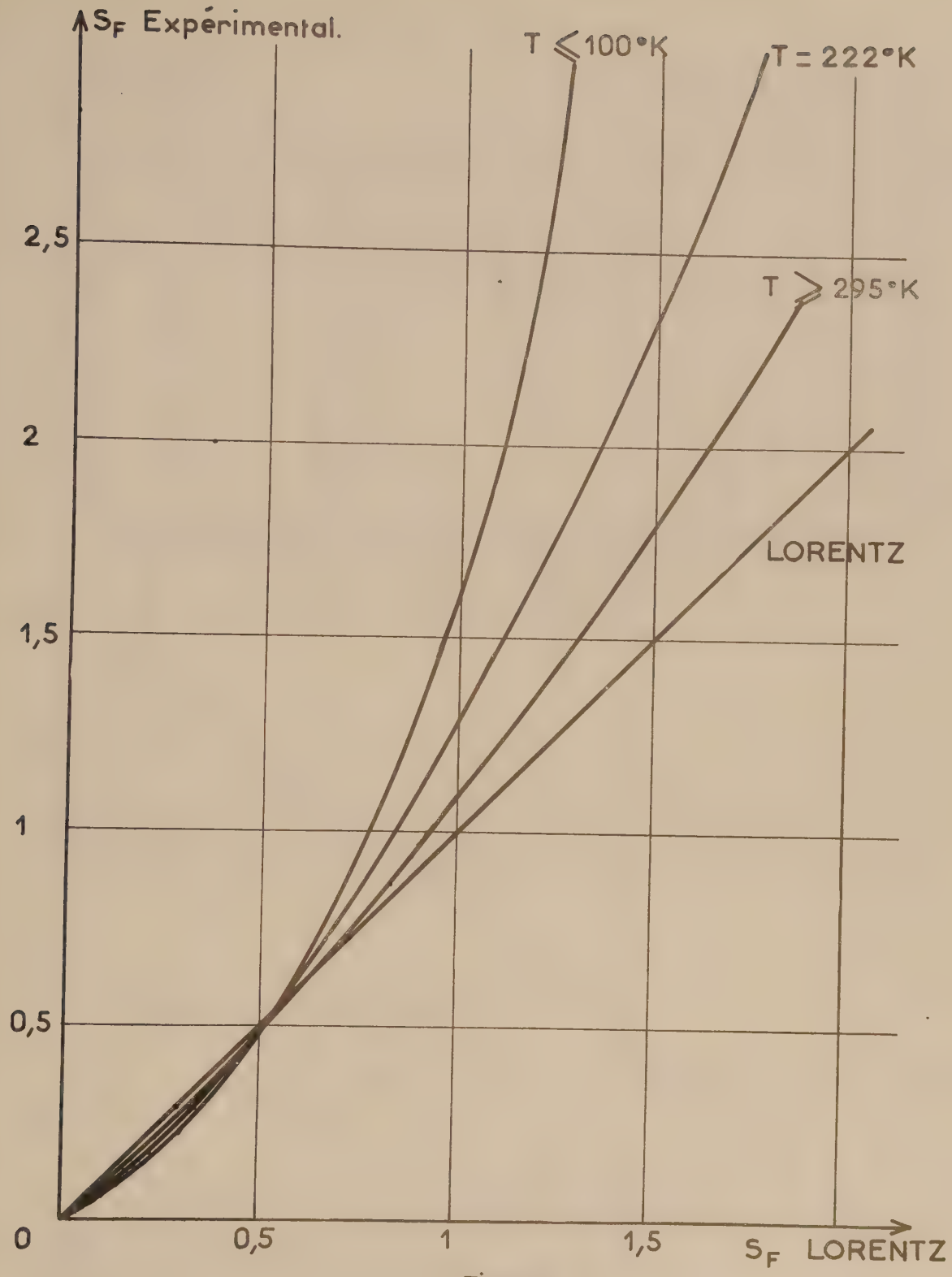

S_F Expérimental.
T ≪ 100°K
T = 222°K
T ≫ 295°K
LORENTZ
2,5
2
1,5
1
0,5
0
0,5
1
1,5
S_F LORENTZ

Figure - 4 -

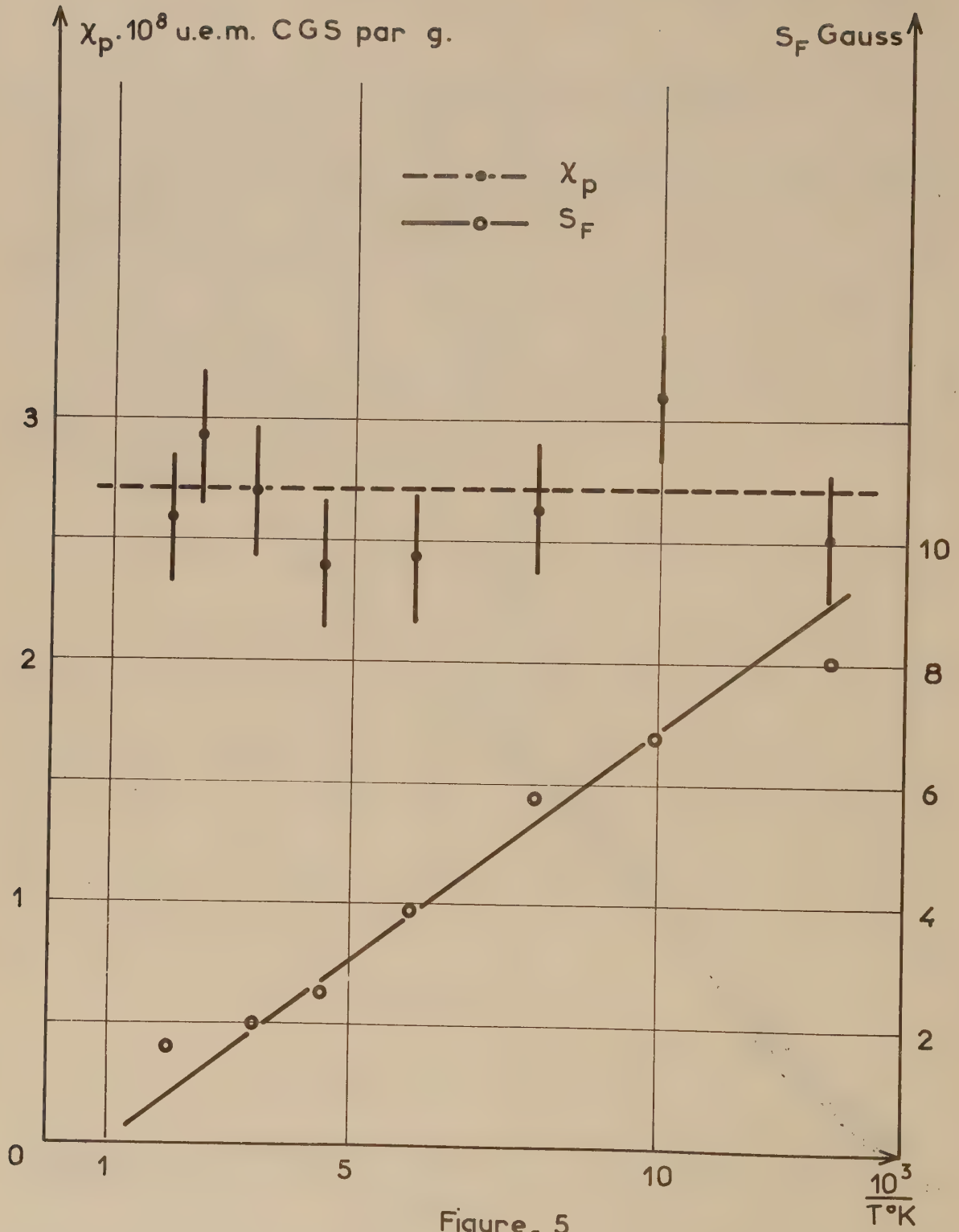

$\chi_p . 10^8$ u.e.m. CGS par g.
S_F Gauss
χ_p
S_F
3
2
1
0
10
8
6
4
2
1
5
10
$\frac{10^3}{T°K}$

Figure. 5 _

dont la raie de résonance a une forme indépendante de la température.

H.T.T.°C	χ_p 10^8 u.e.m. CGS par g	S_F gauss	$\bar{g}_s$
2100	2,70 ± 0,25	2 ± 0,2	2,0026 ± 0,00005
2480	3,10 ± 1	38 ± 5	2,0025 ± 0,0002
2585	3,30 ± 1	53 ± 5	2,0026 ± 0,0002
2690	2,75 ± 1	70 ± 10	2,0023 ± 0,0003
2795	3,30 ± 1	32 ± 5	2,0027 ± 0,0002
2900	2,55 ± 1	34 ± 5	2,0026 ± 0,0002

(Mesurés effectuées à 295°K)

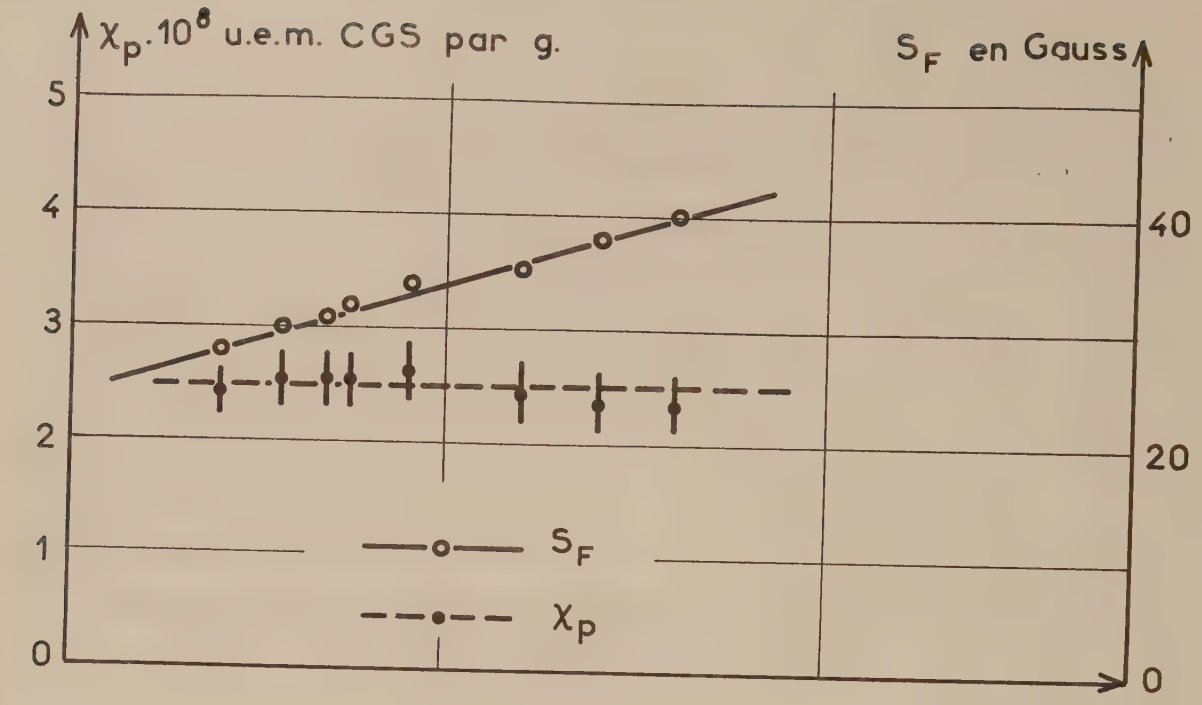
TABLEAU III

La figure 6 montre que le paramagnétisme apparaît encore indépendant de la température et que la largeur de la raie (entre les points d'inflexion) est inversement proportionnelle à la température. Les résultats étant tous identiques, il nous est apparu inutile d'étudier les variations thermiques du paramagnétisme des autres échantillons.

C - INTERPRETATION DES RESULTATS.

1°) Effet Hall - Résistivité et magnétorésistance.

Le coefficient de Hall est toujours positif et indépendant de la température. On peut donc l'attribuer à un seul type de porteurs de charges : les trous de la bande de valence π. Nous avons également observé que la résistivité ne dépend pas de la température, par conséquent la mobilité de ces trous est constante dans le domaine de température étudié. Leur nombre et leur mobilité sont alors facilement


$\chi_p.10^8$ u.e.m. CGS par g.
S_F en Gauss
5
4
3
2
1
0
40
20
0
S_F
χ_p

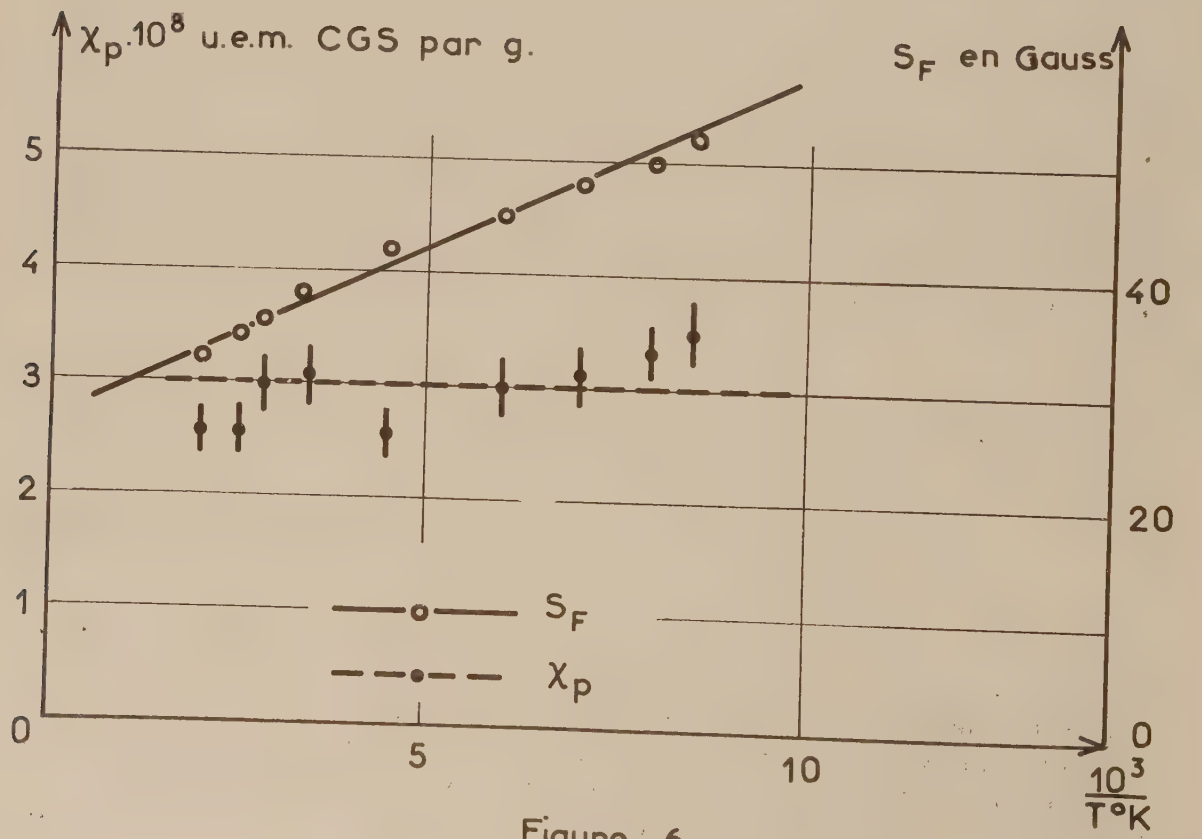

$\chi_p.10^8$ u.e.m. CGS par g.
S_F en Gauss
5
4
3
2
1
0
40
20
0
S_F
χ_p
5
10
$\frac{10^3}{T°K}$

Figure - 6 -

calculables (Tableau IV) (1)

H.T.T°C	$A.10^{8}$ m^3 C^{-1} à 78°K	$\rho_{\perp} 10^{6}$ Ω-m à 78°K	$N_t = \frac{1}{\lvert e \rvert A} \cdot 10^{-19}$ cm^{-3}	$\mu_t = \frac{A}{\rho_{\perp}} 10^{-2} cm^2/v.sec$
2100	4,7	1,70	13,30	2,76
2480	4,2	1,86	14,88	2,25
2585	4,1	1,76	15,24	2,33
2690	3,4	1,27	18,38	2,67
2795	3,6	1,08	17,36	3,33
2900	3,9	1,04	16,02	3,75

T A B L E A U IV

D'autre part, contrairement à ce que prévoit la théorie lorsqu'il n'y a qu'une seule catégorie de porteurs, la magnétorésis - tance n'est pas nulle mais légèrement négative pour l'échantillon initial, et elle évolue au cours des retraitements successifs (Tableau III). Il est vrai qu'un second type de porteur doit également exister en très petit nombre : ce sont les électrons qui sont thermiquement excités dans la bande de conduction malgré l'éloignement du niveau de Fermi. Mais leur nombre est extrêmement faible, aussi influencent-ils très peu le coefficient de Hall et la résistivité , et de toute manière leur existence n'explique pas le signe négatif de la magnétorésistance. Cette magnétorésistance négative, déjà souvent observée est due probablement à l'hétérogénéité de l'échantillon étudié (24) (25).

(1) *Nous avons pris les valeurs expérimentales de A et $\rho_{\perp}$ correspondant à la plus basse température de mesure pour avoir les valeurs les plus proches possibles de celles à 0°K.*

Dans tout carbone prégraphitique, comme nous l'avons vu dans la première partie, il existe un déficit électronique. L'introduction du bore en substitution dans le réseau graphitique crèe un déficit supplémentaire; c'est le nombre total des trous dans la bande de valence que nous avons calculé (Tableau IV). En supposant négligeable le déficit électronique existant en l'absence de bore (ce qui apparaît raisonnable, compte tenu du taux élevé de bore introduit), nous pouvons évaluer la proportion de bore effectivement substitué. Si la totalité du bore introduit, environ 0,16 % était réellement substituée au carbone, le nombre de trous dans la bande de valence serait de 18.10^{19} cm^{-3}. L'examen des résultats (Tableau IV) montre que le taux de bore effectivement substitué augmente au cours des retraitements successifs jusqu'à HTT= 2690°C et à cette température de traitement le taux de substitution est voisin de 100 %. Lors des retraitements ultérieurs à des températures plus élevées, le bore semble commencer à quitter sa position de substitution dans le réseau graphitique. Comme nous le verrons dans les chapitres suivants, ce phénomène apparaît toujours quand la durée ou la température de traitement augmente au-delà d'une certaine valeur critique.

Pour interprêter ces résultats, nous allons utiliser le modèle C. T. en le modifiant légèrement. Les pyrocarbones étudiés sont très graphités aussi la largeur de la bande interdite ΔE est pratiquement nulle, donc négligeable devant γ_1 et $\varepsilon_0 (\zeta_0 = |\varepsilon_0|)$. L'expression donnant le nombre de trous dans la bande de valence s'écrit alors (cf. : 1ère Partie, Chapitre IV, Paragraphe B) :

$$N_0 = B \left(\frac{\gamma_1}{\pi}\right)^2 + \frac{B}{2} \varepsilon_0^2 \quad \left(\text{pour } \varepsilon_0 > \frac{2\gamma_1}{\pi}\right) \qquad (1)$$

Les échantillons étudiés possèdent un taux de graphitation important qui atteint l'unité après le dernier traitement à 2900°C. Les interactions entre plans sont alors celles existant dans un graphite (γ_1 = 0,27 eV); nous pouvons connaître la position du niveau de Fermi à partir de l'expression (1) : il vient $|\varepsilon_0|$ = 0,215 eV. Si nous étions en présence d'un pyrocarbone à structure turbostratique sans interactions entre plans (γ_1 = 0 eV) nous obtiendrions pour le même déficit électronique $|\varepsilon_0|$ = 0,245 eV. La position du niveau de Fermi à 0°K est donc peu sensible à l'importance des interactions entre plans, lorsque le dopage est important. Cependant, à mesure que le taux de graphitation tend vers un, γ_1 augmente et le niveau de Fermi se rappro-

che légèrement du sommet de la bande de valence. Mais nous avons vu que le taux de bore substitué croît avec la température de traitement et contribue ainsi à éloigner le niveau de Fermi. Les deux faibles effets contraires devant se neutraliser, nous sommes en droit de conclure que la position du niveau de Fermi demeure constante et voisine de -0,20 eV pour tous les échantillons de la série.

La mobilité des trous de la bande de valence (Tableau IV) augmente légèrement au cours de la graphitation. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles calculées par SOULE (9) pour un même taux de bore effectif dans un monocristal de graphite mais sont nettement inférieures à la mobilité des porteurs dans le monocristal non dopé. Nous montrerons en effet au Chapitre IV que la mobilité des trous dans la bande de valence doit théoriquement diminuer au fur et à mesure que le niveau de Fermi s'éloigne du sommet de la bande de valence.

2°) Résonance paramagnétique électronique.

Le facteur de décomposition spectrale est isotrope et indépendant de la température. Ce résultat est en accord avec la théorie de Mc CLURE et YAFET (12) d'après laquelle l'anisotropie du facteur de décomposition spectrale diminue rapidement quand le niveau de Fermi s'éloigne du sommet de la bande de valence. L'anisotropie diamagnétique suit d'ailleurs une évolution analogue (21).

La largeur entre points d'inflexion de la courbe de résonance est inversement proportionnelle à la température (Figures 5 et 6) quand l'échantillon étudié est sous forme pulvérulente. Un effet analogue a déjà été signalé par SINGER et WAGONER (26) mais aucune explication satisfaisante n'a encore été proposée.

Tous les échantillons présentent un paramagnétisme à peu près indépendant de HTT et de la température de mesure. Or, nous avons vu que le paramagnétisme à 0°K est directement lié à la position du niveau de Fermi à cette température (1ère Partie, Chapitre III, paragraphe A) :

$$\kappa_{p_0} = \mu_B^2 \, N(\zeta_0) \qquad (2)$$

Et nous venons de voir que la position du niveau de Fermi est à peu près la même pour tous les échantillons étudiés : il est donc

normal d'observer toujours le même paramagnétisme (Tableau III). D'après (2) , nous pouvons l'évaluer en posant $\varepsilon_0 = - 0,20$ eV. Il vient :

$$\chi_{p_0} = 2,54.10^{-8} \text{ u.e.m. CGS par g}$$

Cette valeur est extrêmement satisfaisante si on la compare au résultat expérimental (Tableau III). On observe que, dans tout le domaine de température correspondant à nos mesures, le rapport ε_0/kT reste supérieur à 4. Or, si nous examinons les courbes théoriques présentées dans la 1ère partie (Figures 15 et 16), nous constatons que le paramagnétisme ne doit pas dépendre de la température tant que ε_0 reste très supérieur à kT. Il est donc satisfaisant d'observer pour tous les échantillons que nous avons étudiés, un paramagnétisme indépendant de la température entre 78 et 500°K. L'étude du paramagnétisme confirme donc totalement les résultats obtenus à partir de l'effet Hall et de la résistivité.

D - CONCLUSION.

Indiquons tout d'abord que des mesures d'anisotropie diamagnétique (21) effectuées sur les mêmes échantillons ont été interprêtées par BOY à partir d'un modèle phénoménologique (27); ce dernier a pu évaluer la position du niveau de Fermi à -0,20 eV environ du sommet de la bande de valence.

Par conséquent, cette étude nous a permis de montrer que dans ce cas particulièrement simple, l'ensemble des propriétés électroniques envisagées donnent des résultats convergents. Cette méthode d'introduction du bore apparaît extrêmement satisfaisante; en effectuant des études sur des plaques de pyrocarbone contenant un taux de bore moins élevé, il sera possible d'étudier d'une manière plus complète l'évolution des propriétés électroniques et structurales au cours de la graphitation. On pourra par la même occasion approfondir l'effet catalytique du bore sur la graphitation de ces pyrocarbones.

° ° °

CHAPITRE III

PROPRIETES ELECTRONIQUES D'UN COKE DE BRAI, DOPE AU BORE, EN COURS DE GRAPHITATION

.°.

A - PREPARATION DE COKES DE BRAI DOPES AU BORE.

1°) Méthode d'introduction du bore dans le coke de brai (1)

Nous avons employé une méthode semblable à celle d'ALBERT et PARISOT (7). Le coke de brai imprégné d'une solution aqueuse d'acide borique est séché à l'étude et porté dans un four à résistance de graphite à 1350°C environ durant 3 heures. Nous avons constaté que c'est la plus basse température de traitement qui doit être utilisée pour que l'acide borique ne puisse plus ensuite être récupéré par lavage du charbon à l'eau bouillante. L'acide borique est transformé en anhydride borique qui fond vers 1300°C et s'introduit sans doute entre les plans graphitiques. A cette température, commence aussi probablement (28) la réduction de l'anhydride borique par le carbone. Le bore libéré peut alors se placer en insertion ou en substitution. Le coke de brai ayant subi ce prétraitement peut ensuite

(1) Coke de brai G.F.E.C. identique à celui étudié au cours de la Première Partie.

être porté à la température de traitement (HTT) désirée, supérieure à 1350°C. Ce second traitement thermique permet la diffusion du bore dans l'échantillon.

2°) Dosage du bore

Nous avons effectué les dosages par voie chimique en nous inspirant de la méthode décrite par YOUNG (19). Cinquante à cent milligrammes de coke boré sont attaqués doucement par un mélange sulfonitrique jusqu'à dissolution complète. Après refroidissement, la solution d'attaque est diluée puis neutralisée par de la soude concentrée. Le pH de cette solution est ajusté à une valeur comprise entre 7,0 et 7,3. On ajoute alors une quantité suffisante de mannitol, qui forme un complexe avec l'acide borique présent pour donner un monoacide fort, que l'on dose par retour au pH de départ grâce à une solution titrée de soude (environ 0,01 N). La précision du dosage est de l'ordre de 20 %.

3°) Temps de traitement et de retraitement à la température HTT.

Le traitement thermique à la température HTT a un double effet :

- il permet la diffusion progressive du bore dans le réseau cristallin, et sa substitution au carbone, d'où résultent diverses modifications des propriétés électroniques;

- il produit une graphitation supplémentaire du coke; nous avons signalé au cours de la première partie qu'une prolongation du traitement à HTT influe de façon notable sur les propriétés électroniques et notamment sur le diamagnétisme et le taux de graphitation (30).

Il était donc nécessaire de pouvoir séparer nettement l'effet du dopage au bore de celui de la graphitation. Nous avons préparé une série d'échantillons de coke de brai traités à HTT = 1580°, 1780°, 1980°, 2150° et 2350°C durant un temps D suffisamment long pour que la susceptibilité diamagnétique de ces cokes ait ainsi atteint une valeur qui ne varie plus que lentement en fonction du temps de traitement (30). Le bore a été ensuite introduit suivant la méthode décrite plus haut. Après avoir été prétraités à 1350°, les cokes ont été retraités à la température HTT initiale durant un temps D' variable, toujours inférieur

ou, au plus, égal au temps de traitement D. Cette manière de procéder permet, comme on le verra un peu plus loin, d'obtenir des cokes borés dont le taux de graphitation ne varie presque plus au cours de la durée D' du second traitement à HTT.

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

1°) Taux de bore.

Le dosage du bore a été effectué sur certains échantillons; les résultats sont rassemblés dans le Tableau V. Nous voyons que le taux de bore introduit n'est pas connu avec une bonne précision. Rappelons d'ailleurs que l'absorption de l'acide borique par le coke dépend de la texture du carbone et que celle-ci peut varier d'un échantillon à un autre. De plus, cette méthode d'imprégnation ne répartit pas le bore d'une manière très homogène dans le coke; ce n'est qu'après une diffusion suffisante du bore durant le retraitement que l'on peut considérer l'échantillon comme homogène. L'examen de ces résultats montre essentiellement que le taux de bore reste sensiblement constant au cours d'un retraitement plus ou moins long à HTT. On peut considérer que le taux de bore est voisin de 0,35 % dans tous les échantillons.

ECHANTILLONS		%B après le prétraitement 1350° pendant 3 h	% B après le retraitement à HTT initial		
HTT(°C)	D (h)		D'= 3 h	D'= 6 h	D'= 24 h
1580	48	0,37 %	0,25 %	-	0,31 %
1780	24	0,31 %	0,25 %	-	0,39 %
1980	6	0,28 % 0,37 %	0,29 %	0,34 %	-
2150	6	0,46 %	0,40 %	0,21 %	-
2350	6	0,48 %	0,45 %	0,35 %	-

TABLEAU V

2°) Etude par diffraction des rayons X

Nous avons mesuré la distance d_{002} entre les plans graphitiques et calculé le degré de graphitation $\bar{g}$.

ECHANTILLONS		$\bar{g}$ après le premier traitement à HTT	$\bar{g}$ après le retraitement à HTT initial			
HTT(°C)	D (h)		D'= 40mn	D'= 3 h	D' = 6 h	D'= 24 h
1580	48	0,08	0,09	0,09	-	0,09
1780	24	0,14	0,16	0,18	-	0,18
1980	6	0,19	0,19	0,19	0,21	-
2150	6	0,65	0,72	0,72	0,74	-
2350	6	0,78	0,81	0,81	0,81	-

TABLEAU VI

Dans tous les cas, le degré de graphitation augmente très légèrement en fonction de la durée D' du retraitement (Tableau VI). Cette croissance est du même ordre de grandeur que celle produite par un retraitement de même durée sur des cokes non borés (30). Il semble donc que le bore introduit en cours de graphitation soit sans influence sur la graphitation de ces cokes.

3°) Susceptibilité diamagnétique

Le Tableau VII réunit l'ensemble des résultats concernant la susceptibilité diamagnétique moyenne $\overline{\chi}_d$ à 295° K. Dans tous les cas, le diamagnétisme diminue et passe par une valeur minimale lorsque la durée D' de traitement est de 3 heures.

ECHANTILLONS		$-\bar{\chi}_d 10^6$ u.e.m CGS après traitement à HTT	$-\bar{\chi}_d 10^6$ u.e.m CGS après imprégnation de B_2O_3 et après retraitement 3 h à 1350°	$-\bar{\chi}_d 10^6$ u.e.m. CGS après retraitement à H.T.T. initial			
HTT(°C)	D (h)			D'=40mn	D'=3h	D'=6h	D'=24h
1580	48	3,20	3,14	3,09	3,05	-	3,16
1780	24	4,77	4,70	4,48	4,41	-	4,76
1980	6	6,19	5,97	5,63	4,61	5,75	-
2150	6	6,26	6,15	5,67	5,38	5,64	-
2350	6	6,25	6,08	5,48	3,95	4,79	-

T A B L E A U VII

Sur les figures 7, 8, 9 et 10 sont représentées les variations du diamagnétisme en fonction de l'inverse de la température. L'examen de ces courbes confirme que l'effet du dopage est maximal après un temps de retraitement de 3 heures. On voit également que l'introduction du bore dans le réseau du carbone modifie notablement l'allure des courbes expérimentales représentant la variation thermique du diamagnétisme.

4°) Susceptibilité paramagnétique.

L'étude des échantillons avant et après dopage, a seulement permis de constater que la susceptibilité paramagnétique χ_p à 295°K est peu modifiée par l'introduction du bore. La variation thermique du paramagnétisme des échantillons borés que nous avons étudiés est analogue à celle des cokes non borés : c'est pourquoi nous nous sommes surtout attachés à déterminer le rapport :

$$\alpha = \frac{\chi_p \ (78°K)}{\chi_p \ (295°K)}$$

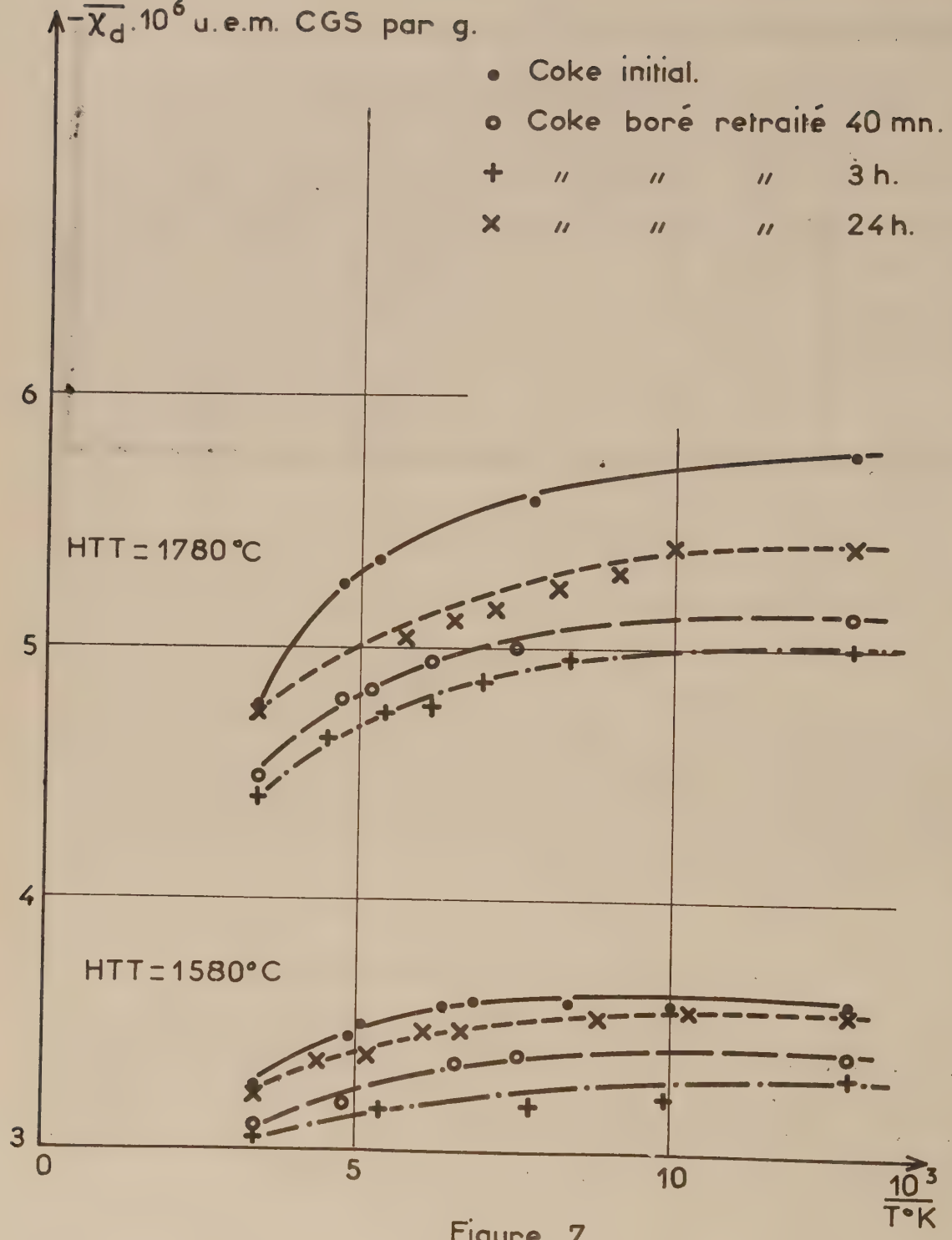

$-\overline{\chi_d}.10^6$ u.e.m. CGS par g.
• Coke initial.
o Coke boré retraité 40 mn.
+ " " " 3 h.
× " " " 24 h.
HTT = 1780 °C
HTT = 1580°C
6
5
4
3
0
5
10
$\frac{10^3}{T°K}$

Figure - 7 -

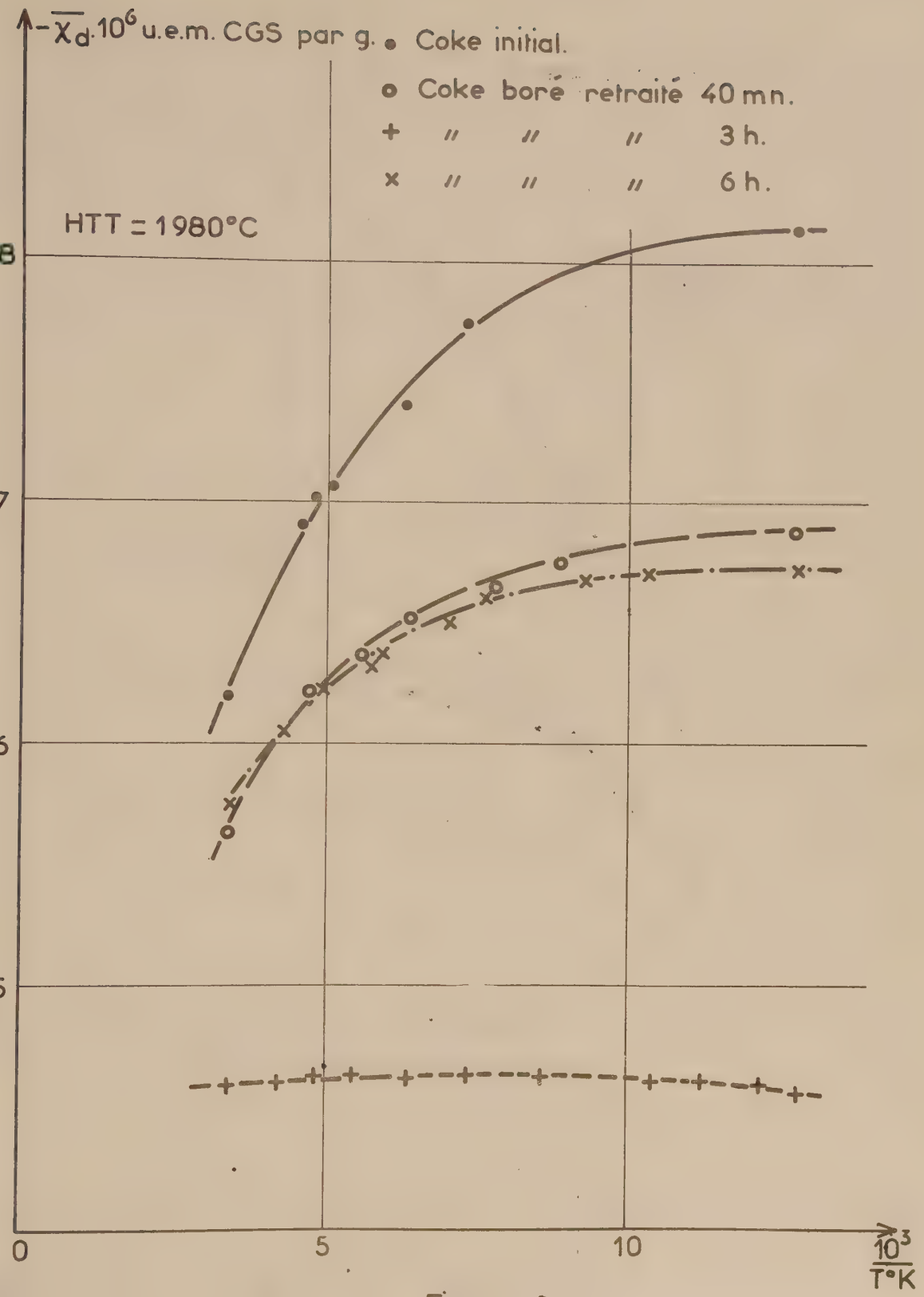

$-\overline{\chi_d}.10^6$ u.e.m. CGS par g.
• Coke initial.
o Coke boré retraité 40 mn.
+ " " " 3 h.
× " " " 6 h.
HTT = 1980°C
8
7
6
5
4
0
5
10
$\frac{10^3}{T°K}$

Figure - 8 -

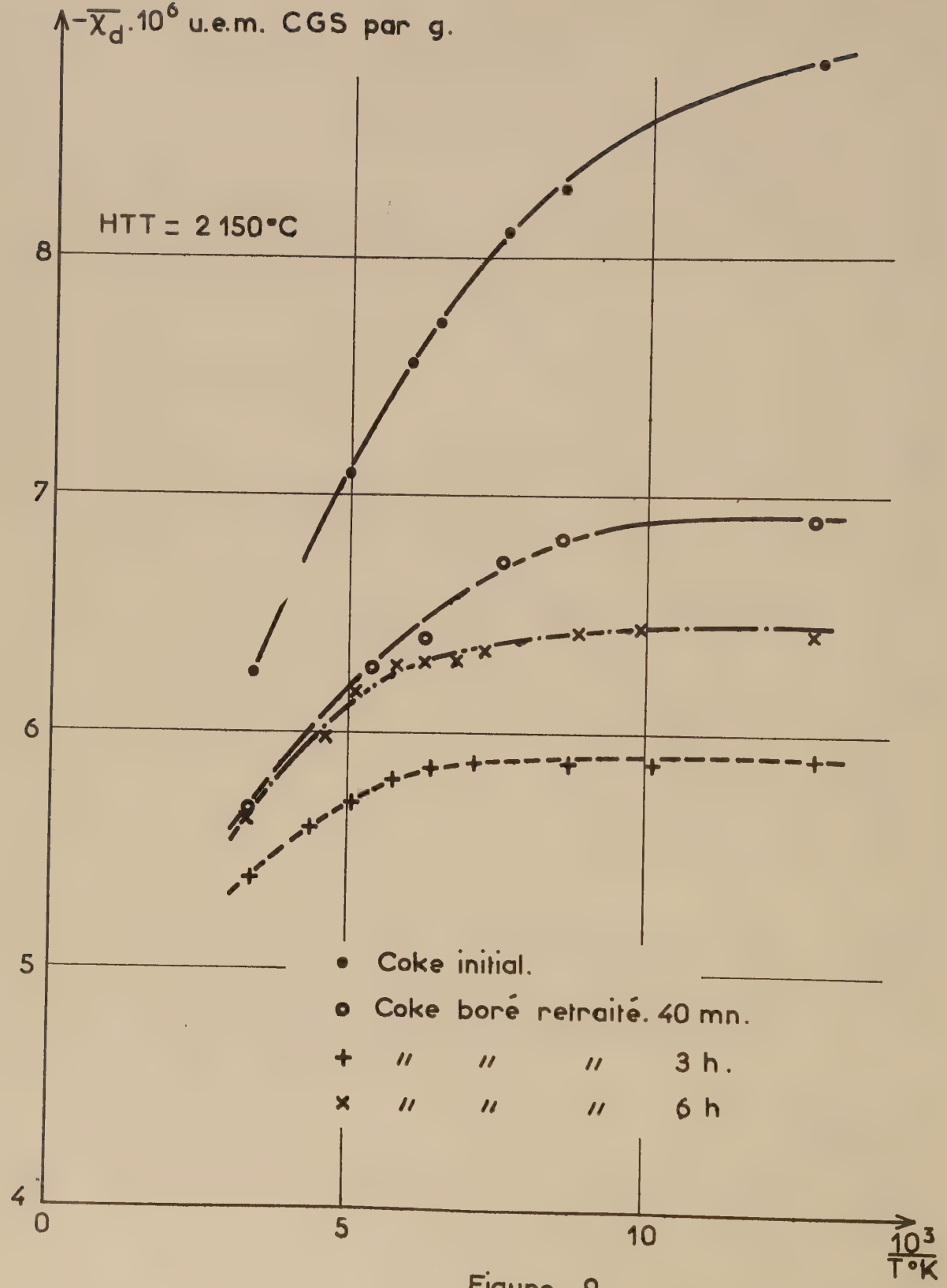

$-\overline{\chi_d}.10^6$ u.e.m. CGS par g.
HTT = 2 150°C
8
7
6
5
4
0
5
10
$\frac{10^3}{T°K}$
• Coke initial.
o Coke boré retraité. 40 mn.
+ // // // 3 h.
× // // // 6 h

Figure _ 9 _

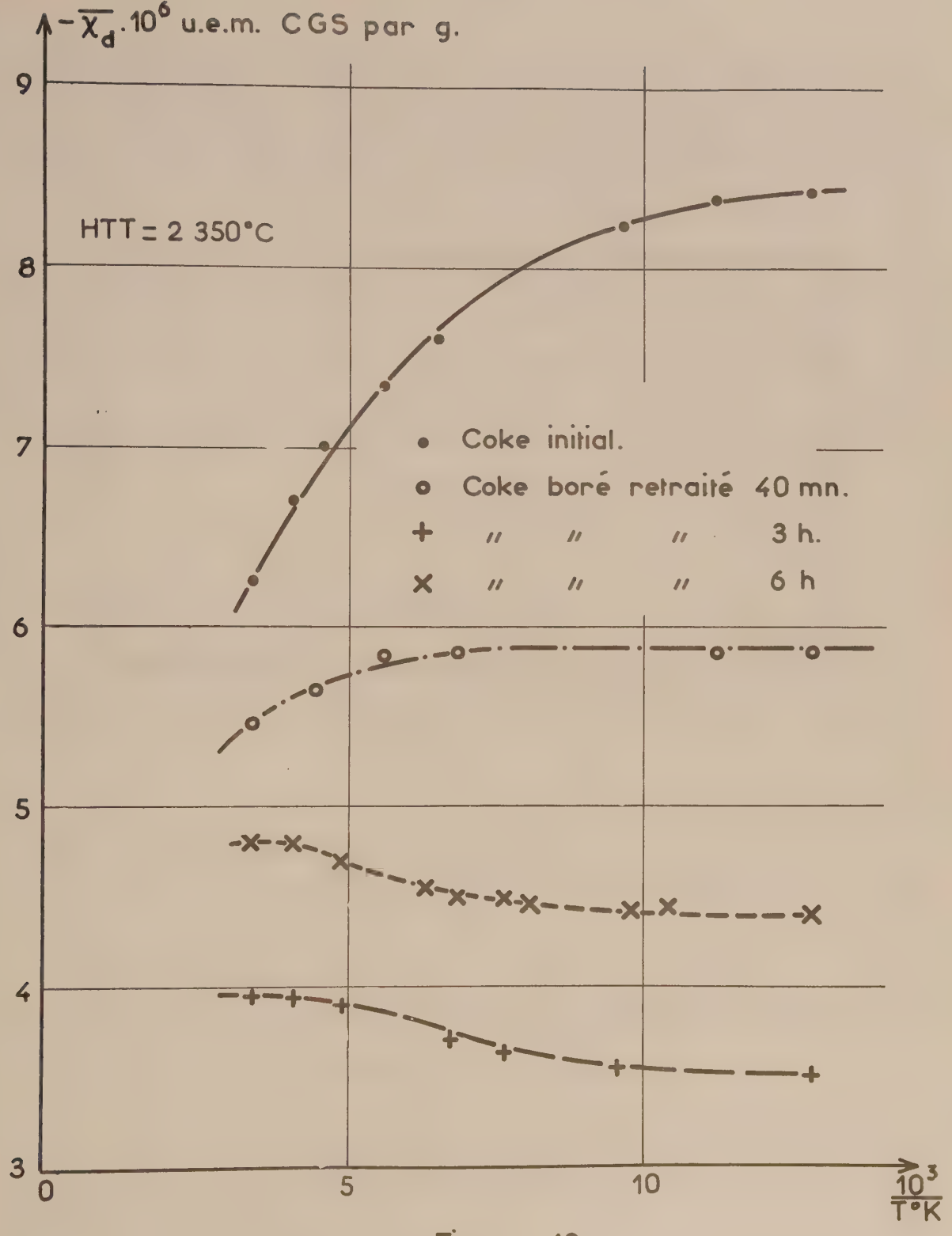

$-\overline{\chi_d}.10^6$ u.e.m. CGS par g.
9
8
7
6
5
4
3
HTT = 2 350°C
Coke initial.
Coke boré retraité 40 mn.
" " " 3 h.
" " " 6 h
0
5
10
$\frac{10^3}{T°K}$

Figure_ 10_

qui est la grandeur mesurée avec le plus de précision (environ 10 % pour la valeur moyenne d'une série de mesures). Dans le Tableau VIII sont rassemblées les valeurs moyennes du rapport α de tous les échantillons étudiés; ces valeurs varient d'une manière assez notable pour les échantillons borés de HTT élevées.

ECHANTILLONS		$\alpha = \frac{\chi_p\ (78°K)}{\chi_p(295°K)}$ après	α après retraitement à HTT initial	
HTT(°C)	D (h)	traitement à H.T.T.	D'=40mn	D' = 3 h
1580	48	1,15	1,21	1,15
1780	24	1,20	1,25	-
1980	6	1,45	1,35	1,15
2150	6	1,10	1,38	1,35
2350	6	1,06	1,22	1,25

TABLEAU VIII

5°) Effet Hall

Nous n'avons pu préparer que des échantillons de 500 mg environ et cette quantité est insuffisante pour étudier la variation du coefficient de Hall en fonction de la température.

L'examen du Tableau IX, qui présente l'ensemble des résultats à 295°K montre que dans tous les cas le coefficient de Hall A augmente sensiblement sous l'effet du dopage au bore.

(voir Tableau IX, page suivante)

ECHANTILLONS		A 10^8 m^3 c^{-1} après traitement à H.T.T.	A 10^8 m^3 c^{-1} après retraitement à H.T.T. initial			
HTT(°C)	D(h)		D'= 40mn	D'= 3 h	D'= 6 h	D'=24 h
1580	48	3,4	3,7	4,1	-	5,1
1780	24	11,5	13,0	13,8	-	16,8
1980	6	14,35	16,5	20,9	19,35	-
2150	6	+ 0,9	8,1	11,7	8,7	-
2350	6	- 0,5	10,65	12,9	13,0	-

T A B L E A U IX

C - INTERPRETATION DES RESULTATS.

Les résultats les plus significatifs ont été obtenus dans l'étude du diamagnétisme et de l'effet Hall; c'est donc l'évolution de ces deux propriétés électroniques que nous allons surtout nous efforcer d'interpréter.

1°) Variations thermiques du diamagnétisme

Nous avons déjà utilisé la formule suivante :

$$\chi_d = \chi_0 + \frac{K_0}{3}\left(1 - e^{\varepsilon_0/kT}\right) \qquad (1)$$

issue du modèle du gaz bidimensionnel, ainsi que la relation :

$$K_0 = -\frac{4}{3}\left(\frac{2}{c}\right)^2\left(\frac{e}{h}\right)^2 \frac{1}{N(\zeta_0)} \qquad (2)$$

La signification physique des divers paramètres qui figurent dans ces deux expressions a été précisée dans la première partie (Chapitre IV, paragraphe B);

Pour les cokes de brai dopés au bore, on observe deux types de variation thermique du diamagnétisme :

a/ Cokes traités à 1580, 1780 et 1980°C (Fig. 7 et 8) : leur diamagnétisme peut être représenté par la formule (1), à condition de prendre pour ε_0 et K_0 les valeurs réunies dans le Tableau X (voir Tableau X, page suivante).

b/ Cokes traités à 2150 et 2350°C : si certaines des courbes des figures 9 et 10 peuvent encore être représentées par des équations du type (1) d'autres, au contraire, présentent un maximum absolument incompatible avec l'équation (1) et la théorie simple dont elle est issue. Un maximum de ce genre a cependant été prévu théoriquement par Mc CLURE dans le cas du graphite, lorsque le niveau de Fermi est fortement abaissé (2). Nous avons donc ici une vérification qualitative extrêmement satisfaisante des prévisions théoriques; malheureusement les calculs de Mc CLURE sont inapplicables quantitativement au cas de ces carbones, fortement, mais incomplètement graphités.

La formule (1) est donc inutilisable, mais néanmoins[1], la susceptibilité diamagnétique $\bar{\chi}_{d_0}$ à 0°K de tous ces cokes borés ou non) peut encore être représentée par la formule :

$$\bar{\chi}_{d_0} = \chi_0 + \frac{K_0}{3} = \chi_0 - \frac{4}{9}\left(\frac{2}{c}\right)^2\left(\frac{e}{h}\right)^2 \frac{1}{N(\zeta_0)} \qquad (3)$$

issue des expressions (1) et (2).

Les courbes des figures 9 et 10 permettent alors d'obtenir les valeurs de K_0 réunies dans le Tableau XI (voir Tableau XI page 92).

2°) Détermination à partir du diamagnétisme, du niveau de Fermi et du nombre de trous positifs créés par le dopage.

L'interprétation ne peut être poursuivie qu'à la condition de préciser un peu plus le modèle qui va servir à représenter les

(1) *Communication privée de A. MARCHAND.*

ECHANTILLONS		$-K_o.10^6$ (uem CGS cm^{-3})	ζ_o (eV)	ε_o (eV)	$\frac{\Delta E}{2}$ (eV)	N_o (10^{-18}) par cm^3
HTT °C	D(h)					
1580	D = 48 h	18,51	0,112	0,054	0,057	24,34
	D'=40 mn	17,15	0,121	0,055	0,064	27,17
	D'= 3 h	16,68	0,124	0,057	0,065	28,62
	D'= 24 h	18,31	0,114	0,052	0,061	24,64
1780	D = 24 h	33,36	0,0624	0,0405	0,0209	8,9
	D'=40 mn	28,95	0,072	0,0475	0,0231	12,03
	D'= 3 h	28,14	0,074	0,0495	0,0236	12,78
	D'= 24 h	30,78	0,0675	0,0501	0,0174	11,36
1980	D = 6 h	49,49	0,0420	0,034	0,008	4,54
	D'=40 mn	41,02	0,0507	0,0396	0,011	6,51
	D' = 3 h	25,42	0,0818	(+)		
	D' = 6 h	39,80	0,0522	0,0456	0,0066	7,17

(+) La figure 8 montre que la variation thermique du diamagnétisme dans le domaine étudié est trop faible dans ce cas pour qu'on puisse déterminer ε_o

T A B L E A U X

ECHANTILLONS		$K_o\ 10^6$ (uem CGS par cm3)	ε_0 (eV)	N_o (10^{-18}) par cm3	$\frac{N_t}{N_o}$
HTT °C	D(h)				
2150	D = 6 h	54,580	0,0381	3,875	1,34
	D'=40 mn	41,020	0,0507	6,36	1,12
	D'= 3 h	34,240	0,0607	9,85	1,05
	D'= 6 h	38,307	0,0543	7,87	1,09
2350	D = 6 h	51,234	0,0405	4,384	1,28
	D'=40 mn	33,90	0,0618	10,05	1,05
	D' =3 h	17,97	0,116	37,78	1,00
	D' =6 h	24,07	0,102	27,73	1,01

T A B L E A U XI

niveaux d'énergie des électrons π de ces carbones. Nous allons utiliser comme précédemment le modèle CT bidimensionnel. En effet, dans le cas des cokes traités au-dessous de 2000°C nous savons que l'on peut négliger γ_1. Dans un souci de simplification, et bien que ce soit alors une approximation plus critiquable, nous ferons encore cette hypothèse pour les cokes traités à 2150° et 2350°C. Nous pouvons alors utiliser la formule :

$$N(\zeta_0) = B|\zeta_0| = 53{,}4.10^{20}\ |\zeta_0|\ \text{cm}^{-2}\ \text{eV}^{-1} \qquad (4)$$

Et, si N_0 est le nombre de trous positifs présents à 0°K dans la bande de valence, nous savons que :

$$N_0\ (\text{par cm}^3) = \frac{B}{2}\,\varepsilon_0\,(\varepsilon_0 + \Delta E) \qquad (5)$$

En outre, pour les cokes traités au-dessus de 2000°C nous avons vu que la largeur de la bande d'énergie interdite est faible; nous la négligerons ici devant ε_0 et nous la supposerons nulle. Le modèle obtenu pour ces carbones traités au-dessus de 2000°C est alors identique à celui de HAERING et WALLACE (31).

On peut donc calculer ΔE et N_0 dans le cas des carbones traités au-dessous de 2000°C (Tableau X) et N_0 dans le cas des carbones traités au-dessus de 2000°C ($\Delta E = 0$) (Tableau XI). On vérifie que N_0 augmente avec D', tout au moins tant que D' ne dépasse pas trois heures. Le nombre d'atomes de bore substitués au carbone croît donc en fonction de la durée du second traitement à HTT. Si nous définissons l'efficacité du dopage par le rapport du nombre d'atomes de bore effectivement substitués dans le réseau au nombre total d'atomes de bore introduits dans le carbone, nous pouvons donc dire que l'efficacité du dopage présente un maximum lorsque D' est de l'ordre de 3 heures. Nous examinerons plus loin les raisons pour lesquelles cette efficacité diminue lorsque le second traitement à HTT se prolonge.

3°) Effet Hall

Compte tenu des valeurs de N_0 que nous venons de déterminer, le modèle C.T. utilisé ici permet de calculer théoriquement à toute température le nombre N_t de trous et le nombre N_e d'électrons présents dans la bande π par unité de volume du carbone.

Deux cas doivent alors être considérés :

Energie d'activation importante ($\varepsilon_0 > 0,05$ eV)

C'est le cas des carbones traités au-dessous de 2000°C ou des carbones dopés au bore traités au-dessus de 2000°C. Tant que la température reste inférieure à 300°K, N_e est faible ou pratiquement négligeable devant N_t. Si les mobilités des trous et des électrons sont du même ordre de grandeur, on doit donc s'attendre à ce que le coefficient de Hall de ces cokes soit pratiquement égal à $1/N_0|e|$ et indépendant de la température jusqu'à 300°K. Nous n'avons étudié l'effet Hall des cokes borés qu'à température ordinaire, mais nous savons déjà que le coefficient de Hall des cokes non borés considérés ici (18) est une fonction nettement décroissante de la température entre 78° et 300°K.

Energie d'activation faible ($\varepsilon_0 < 0,05$ eV)

C'est le cas des cokes non borés traités au-dessus de 2000°C L'excitation thermique des électrons n'est pas négligeable à température ordinaire, comme le montrent les valeurs de N_e/N_0 réunies dans le Tableau XI. On peut donc expliquer, au moins qualitativement, la variation thermique observée de l'effet Hall de ces carbones (18).

Il reste que dans tous les cas, et même lorsque l'énergie d'activation est faible, l'ordre de grandeur du coefficient de Hall mesuré à température ordinaire est bien trop faible pour pouvoir être expliqué par le présent modèle : il suffit pour s'en rendre compte, de comparer les valeurs expérimentales du coefficient de Hall (Tableau IX) avec les valeurs de $A_0 = 1/N_0|e|$. Même si l'on tient compte de l'excitation thermique des électrons lorsque celle-ci est appréciable (cokes non borés traités à 2150 et 2350°C), on ne pourrait rendre compte du coefficient de Hall presque nul observé (alors que les valeurs de A_0 sont de l'ordre de 150.10^{-8} m^3 c^{-1}) qu'en admettant que la mobilité des électrons est deux fois supérieure à celle des trous. Et cette hypothèse serait encore insuffisante en ce qui concerne les autres cokes, où le nombre d'électrons excités est toujours pratiquement négligeable.

Le modèle C. T. que nous venons d'utiliser pour rendre compte du diamagnétisme des carbones est donc incapable d'expliquer leur

effet Hall. Il semble donc nécessaire, pour rendre compte à la fois des propriétés magnétiques et galvanomagnétiques des carbones prégraphitiques, de modifier le modèle théorique utilisé.

Cette modification peut s'exercer dans deux directions : on peut admettre que les mobilités varient en fonction de la température, ou bien que les électrons sont plus nombreux que le modèle C. T. ne le laisse prévoir. L'une ou l'autre hypothèses permettra d'expliquer les valeurs observées du coefficient de Hall, mais toutes les deux impliquent l'introduction de nouveaux "paramètres adaptables" dans le modèle. Dans un cas comme dans l'autre, il sera impossible de procéder à des recoupements entre les résultats issus des études expérimentales du diamagnétisme et de l'effet Hall. La voie choisie pour modifier le modèle C. T. sera donc nécessairement arbitraire tant que des recoupements ne seront pas possibles avec d'autres propriétés électroniques et notamment avec les résultats des mesures de conductivité électrique.

Si l'on veut néanmoins tenter, au moyen des seules données expérimentales actuellement disponibles, l'interprétation de l'effet Hall des cokes dopés avec du bore, il nous semble que la modification la plus commode et la plus simple que l'on puisse apporter au modèle C. T. consiste à admettre l'existence à toute température d'un certain nombre N'_e d'électrons mobiles en dehors de la bande π . Ces électrons pourraient par exemple être situés dans les parties mal graphitées du carbone. Si l'on se souvient que le déficit électronique de la bande π est dû aux pièges (hétéroatomes, carbones "tétraédriques", défauts du réseau cristallin) localisés dans ces zones imparfaitement graphitées, on peut même admettre, pour simplifier, que tous les électrons manquant à la bande π constituent cette "bande d'impureté" dont nous avons déjà été amenés, au cours de la première partie (Chapitre IV, paragraphe B) à postuler l'existence (d'où $N'_e = N_o$).

Cette hypothèse ne serait naturellement valable que pour les carbones exempts de bore : dans le cas des cokes dopés, les atomes de bore substitués retirent chacun un électron de la bande π et cet électron ne peut pas se retrouver dans la "bande d'impureté". Si N_B est le nombre d'atomes de bore substitués (par unité de volume), on a $N_o = N_B + N'_e$.

Nous sommes ainsi amenés à envisager un modèle électronique constitué, dans le cas général, par trois types de porteurs : trous et électrons de la bande π , et électrons de la bande d'impureté. Dans le cas où l'excitation thermique des électrons de la bande π est prati-

quement négligeable tant que la température n'excède pas 300°K, le modèle ne comprend plus que deux types de porteurs : N_o trous et $N'_e = (N_o - N_B)$ électrons.

Les zones mal graphitées ne constituant sans doute qu'une faible partie du carbone prégraphitique et les électrons de ces zones ayant vraisemblablement des masses effectives bien supérieures à celles des trous de la bande π, la contribution de ces électrons au diamagnétisme total du carbone peut raisonnablement être négligée, de sorte que l'adjonction de cette "bande d'impureté" au modèle C. T. ne modifie pas les résultats que nous avons obtenus dans l'interprétation du diamagnétisme.

Désignons par μ_t et μ_e, N_t et N_e les mobilités et les nombres respectifs de trous et d'électrons de la bande et par μ'_e la mobilité des électrons de la "bande d'impureté". L'expression du coefficient de Hall, en présence d'une induction magnétique assez faible, d'un solide contenant ces trois types de porteurs est (17) :

$$A = \frac{1}{|e|} \frac{N_t \mu_t^2 - N_e \mu_e^2 - N'_e \mu'^2_e}{(N_t \mu_t + N_e \mu_e + N'_e \mu'_e)^2} \qquad (6)$$

Si l'on admet l'égalité de μ_t et μ_e ce qui est raisonnable, compte tenu de la symétrie des bandes π de valence et de conduction, la relation (6) devient en posant :

$$b = \frac{\mu_e}{\mu'_e} = \frac{\mu_t}{\mu'_e} \quad \text{et} \quad a = \frac{N'_e}{N_o}$$

$$A = \frac{1}{|e| N_o} \frac{b^2 - a}{\left[(1 + \frac{2N_e}{N_o})b + a\right]^2} \qquad (7)$$

puisque $N_t - N_e = N_o$.

Cette expression permet de rendre compte des valeurs observées du coefficient de Hall (Tableau IX) à condition de prendre pour le rapport b les valeurs réunies dans le Tableau XII (les valeurs de N_o et N_e étant connues comme nous l'avons précédemment indiqué).

HTT \ D'	0	40 mn	3 h	6 h	24 h
1580°C	1,305	1,28	1,30		1,49
1780°C	1,39	1,36	1,38		1,58
1980°C	1,23	1,12	-	1,16	
2150°C	1,02	0,90	0,85	0,86	
2350°C	0,999	0,88	1,09	0,84	

Valeurs du rapport $b = \frac{\mu_t}{\mu'_e}$

T A B L E A U XII

Il est intéressant de constater que ce rapport b des mobilités varie peu, pour chaque valeur de HTT en fonction de la durée D' du second traitement thermique et du taux de bore effectivement substitué. Il est même remarquablement constant dans certains cas. On observe en outre que les électrons de la bande d'impureté sont moins mobiles que les trous de la bande π quand HTT est inférieure à 2000°C. Quant à l'accroissement du rapport μ_t/μ'_e observé pour les grandes valeurs de D' (24 heures), il tient sans doute à ce que de nombreux défauts du réseau graphitique ont alors été éliminés, ce qui provoque une augmentation notable de la mobilité des trous de la bande π. Il est au surplus très vraisemblable qu'une des hypothèses sur lesquelles repose notre calcul, à savoir la constance de N'_e pour une valeur donnée de HTT, cesse d'être valable pour ces longues durées de traitement.

Il est par contre surprenant que, dans les cokes traités au-dessus de 2000°C, les électrons de la bande d'impureté soient plus mobiles que les trous de la bande π. Mais nos calculs, qui conduisent à ce résultat, reposent sur l'hypothèse que les interactions entre plans graphitiques sont négligeables. Or, cette approximation n'est guère justifiée pour de tels cokes. Si l'on tient compte de ces interactions, il est vraisemblable qu'on peut rendre compte de l'effet Hall observé sans

faire intervenir l'existence d'une bande d'impureté, car la mobilité des électrons de la bande de conduction peut alors être effectivement très supérieure à celle des trous de la bande de valence (cf. prochain Chapitre, paragraphe B).

4°) Paramagnétisme.

L'analyse du Tableau VIII montre que le rapport est différent avant et après dopage pour les échantillons traités à HTT = 1980°C, 2150°C et 2350°C. Cependant, compte tenu de la précision expérimentale, seule une interprétation qualitative est possible. A HTT = 1980°C le rapport α diminue après le dopage : or le bore en se substituant au carbone augmente le déficit électronique, donc éloigne le niveau de Fermi ε_0 du sommet de la bande de valence; en nous référant aux courbes théoriques établies dans le cadre du modèle C. T. bidimensionnel (1ère Partie, Fig. 15), nous constatons effectivement que le rapport α doit diminuer quand $\frac{\varepsilon_0}{\Delta E}$ et $\frac{T}{T_0}$ augmentent. Au contraire, pour les échantillons traités au-dessus de 2000°C, le rapport α est plus important après dopage : par conséquent il est nécessaire d'utiliser pour expliquer ces résultats le modèle C. T. tenant compte des interactions γ_1 entre plans graphitiques (1ère Partie, Fig. 16).

L'étude du paramagnétisme confirme donc que c'est lorsque HTT dépasse 2000°C que l'organisation tripériodique des carbones devient importante.

D - CONCLUSION.

1°) Validité du modèle théorique.

Nous avons pu interprêter le diamagnétisme de ces cokes à partir du modèle du carbone turbostratique bidimensionnel. Cependant, pour rendre compte de leur coefficient de Hall, nous avons dû introduire une bande d'impureté contenant des électrons mobiles. Une telle interprétation présente le grave inconvénient d'introduire un nombre assez important de paramètres "adaptables" dont les valeurs ne peuvent être contrôlées à partir de résultats issus de plusieurs séries de mesures indépendantes. Toutefois, l'existence de cette bande d'impureté

avait déjà été suggérée dans la première partie, lors de l'interprétation du paramagnétisme des carbones prégraphitiques. Il est intéressant de remarquer que par deux voies différentes nous arrivons à une hypothèse analogue. Il n'est malheureusement pas possible actuellement de la confirmer d'une manière définitive.

2°) Efficacité du dopage.

L'accroissement du nombre N_o de trous à 0°K est égal au nombre d'atomes de bore effectivement entrés en substitution dans le réseau. L'efficacité du dopage est maximale (Tableaux X et XI) après un traitement de 3 heures à la température HTT. Si l'on tient compte du Tableau V donnant le pourcentage de bore introduit globalement, on voit que l'efficacité du dopage est faible; elle varie de 1 à 10 % suivant les cas. Ces valeurs sont nettement inférieures à celles calculées dans le cas du pyrocarbone boré au chapitre précédent. Le bore peut se substituer à un atome de carbone lorsqu'il y a création d'une lacune dans le réseau cristallin par agitation thermique, mais il est également possible que le bore se substitue au carbone à la faveur du processus de graphitation, c'est-à-dire lorsqu'il y a transformation des zones "amorphes" en zones "graphitées". Les liaisons brisées lors du départ des hétéroatomes ou de la rupture de liaisons tétraédriques de certains carbones peuvent être reprises par des atomes de bore qui forment ainsi des liaisons B-C. Il faut à ce point de vue signaler que nous avons également tenté de doper ces carbones en les imprégnant de bore, puis en les traitant à des températures inférieures à leur température initiale de traitement. Dans tous les cas, nous n'avons obtenu qu'un très faible effet de dopage (très faible abaissement du diamagnétisme). Le bore s'introduit donc plus facilement dans le réseau du carbone s'il profite du phénomène de graphitation. Cependant, il ne semble pas possible d'obtenir un taux de dopage élevé par cette méthode. L'introduction du bore par crackage en phase gazeuse (pyrocarbone boré) apparaît à ce point de vue là, beaucoup plus efficace.

° ° °

CHAPITRE IV

PROPRIETES ELECTRONIQUES D'UN GRAPHITE POLYCRISTALLIN DOPE AU BORE

° ° °

A - LES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Nous avons utilisé un graphite polycristallin (CFEC) (1) obtenu par traitement à 3000 °C sous atmosphère chlorée du coke de brai déjà étudié. Ce graphite, dont tous les grains ont des dimensions inférieures à 80 µ , a été dopé suivant la méthode déjà employée pour les cokes de brai : imprégnation d'acide borique, prétraitement à 1350 °C pendant 3 heures et traitement à la température HTT pendant un temps D. Ce traitement ne modifie pas l'état de graphitation de la substance mais permet la diffusion du bore dans le réseau graphitique et détermine le taux de substitution obtenu. Nous avons étudié séparément les influences respectives du temps D et de la température HTT.

Sur tous ces échantillons, nous avons examiné le diamagnétisme, le paramagnétisme et le facteur de décomposition spectrale, l'effet Hall et la magnétorésistance. Nous allons examiner chacune de ces propriétés électroniques.

(1) *Echantillon n° 3 sélectionné par le Groupe Français d'Etude des Carbones.*

1°) Diamagnétisme

Influence de la durée D du traitement.

Un échantillon a été imprégné d'acide borique une première fois, prétraité à 1350°C, puis traité à 2300°C pendant des temps D_1 D_2 et D_3 croissants. Il a été ensuite imprégné une seconde fois d'acide borique, prétraité de nouveau à 1350°C et traité encore à 2300°C pendant des temps D'_1 , D'_2 et D'_3. Le processus a été répété une troisième fois.

Le dosage chimique du bore montre que les taux de bore obtenus ont été respectivement de l'ordre de 0,4 %; 0,7 % et 1 %. La figure 11 présente l'évolution de la susceptibilité diamagnétique moyenne $\bar{\chi}_d$ à température ordinaire en fonction du temps de traitement D à 2300°C après chaque dopage. On observe chaque fois un abaissement du diamagnétisme, qui passe par une valeur minimale lorsque D est de l'ordre de 1 heure 30.

On peut donc penser qu'au cours de la première phase du traitement à HTT le bore diffuse dans le réseau graphitique et se substitue partiellement au carbone : l'abaissement correspondant du niveau de Fermi explique, qualitativement tout au moins, la diminution observée du diamagnétisme. Cette diminution est d'ailleurs d'autant plus importante que le taux de bore global est élevé.

Quand la durée du traitement dépasse 1 heure 30 environ, l'accroissement subséquent du diamagnétisme pose un problème : tout se passe comme si l'efficacité du dopage diminuait. Ce phénomène avait déjà été observé dans le cas des carbones incomplètement graphités : on pouvait alors, pour l'expliquer, invoquer le processus de graphitation qui pourrait se poursuivre même après un traitement thermique de durée considérable. Cette interprétation doit évidemment être exclue dans lecas présent. Le dosage chimique montre que le taux global de bore ne change guère au cours du traitement à HTT : c'est donc la fraction effectivement substituée au carbone qui varie. Il se peut que, lorsque la durée du traitement dépasse une certaine valeur critique (1 heure 30 environ à 2300°C), il se produise une ségrégation du bore à l'intérieur du réseau cristallin, avec par exemple formation d'îlots de carbure de bore.

Nous avons vainement tenté, par la diffraction des rayons X de déceler la présence de carbure de bore dans nos échantillons. Le

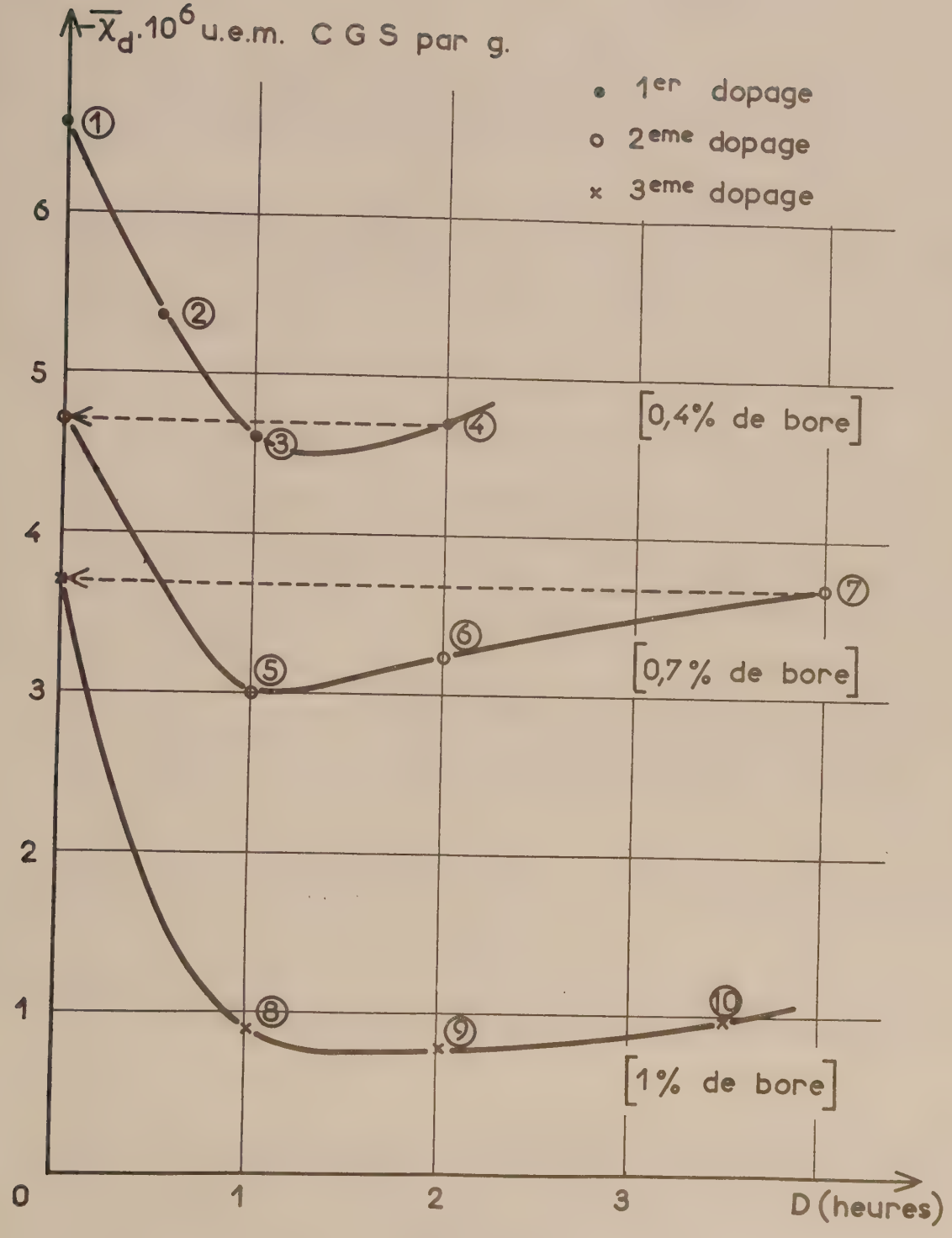

$-\overline{\chi}_d.10^6$ u.e.m. C G S par g.
• 1er dopage
o 2eme dopage
× 3eme dopage
6
5
4
3
2
1
0
1
2
3
D (heures)
①
②
③
④
⑤
⑥
⑦
⑧
⑨
⑩
[0,4% de bore]
[0,7% de bore]
[1% de bore]

Figure_11_

taux de carbure de bore serait de toutes façons trop faible; mais nous avons pu vérifier que la distance entre les plans graphitiques demeure égale à 3,36 Å quels que soient le taux de bore et la durée du traitement thermique.

Nous avons étudié, entre 78° et 700°K, la variation thermique du diamagnétisme des échantillons les plus intéressants (numérotés dans leur ordre chronologique de préparation sur la Figure 11). Les résultats sont illustrés par la figure 12 : les courbes de cette figure présentent un maximum analogue à celui que nous avions observé lors de l'étude précédente (Chapitre III, paragraphe B).

Influence de la température de traitement (H.T.T.)

Un échantillon de graphite boré à 0,4 % environ a été traité successivement, pendant une heure trente chaque fois, à des HTT de plus en plus élevées, de 1800°C à 2800°C. On observe d'abord une diminution du diamagnétisme à température ordinaire, puis un minimum lorsque HTT = 2500°C (Figure 13) [1] . Les températures de traitement inférieures à 2500°C semblent donc correspondre à la première phase de l'action du bore, qui diffuse dans le réseau graphitique et se substitue au carbone. Le bore diffusant d'autant plus vite que la température est élevée, le taux de bore entré en substitution est plus important après chaque traitement et entraîne une diminution du diamagnétisme. Au-dessus de 2500°C, une durée de traitement de 1 heure 30 est supérieure à la valeur critique définie au paragraphe précédent; on observe le second processus (ségrégation probable et formation possible de carbure de bore). La proportion de bore effectivement substituée dans le réseau graphitique semble diminuer entraînant ainsi un accroissement du diamagnétisme. Nous avons étudié les variations thermiques du diamagnétisme de ces échantillons : les résultats sont représentés sur la figure 14. Dans le cas des échantillons

(1) *Les échantillons de la première série (étude en fonction de D) ayant été numérotés de 1 à 10, ceux de cette série sont numérotés de 11 à 18 dans leur ordre chronologique de préparation. Les échantillons n° 1 et 11 sont identiques et correspondent au graphite polycristallin initial.*

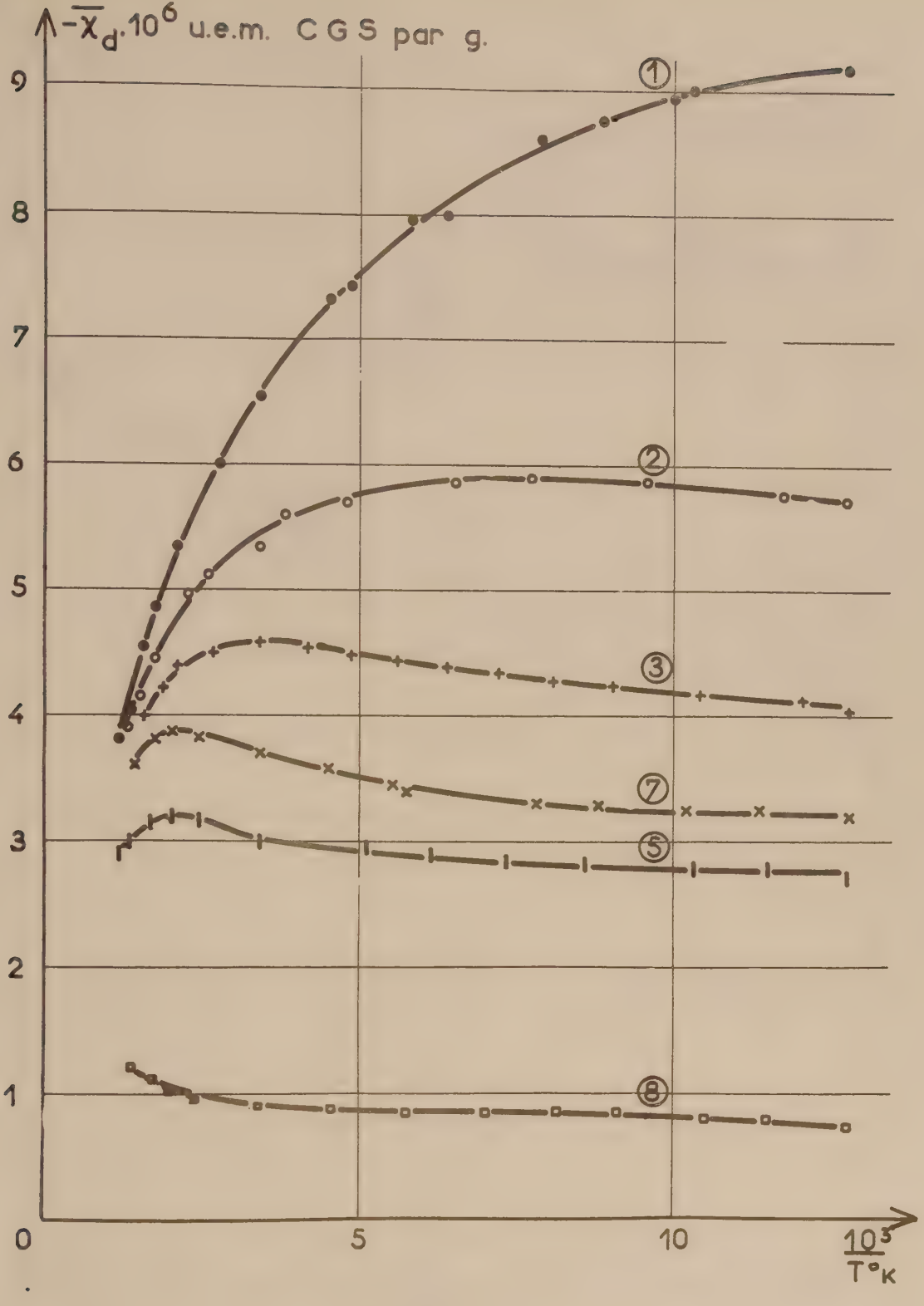

$-\overline{\chi}_d \cdot 10^6$ u.e.m. C G S par g.
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
5
10
$\frac{10^3}{T°K}$
①
②
③
⑦
⑤
⑧

Figure_ 12_

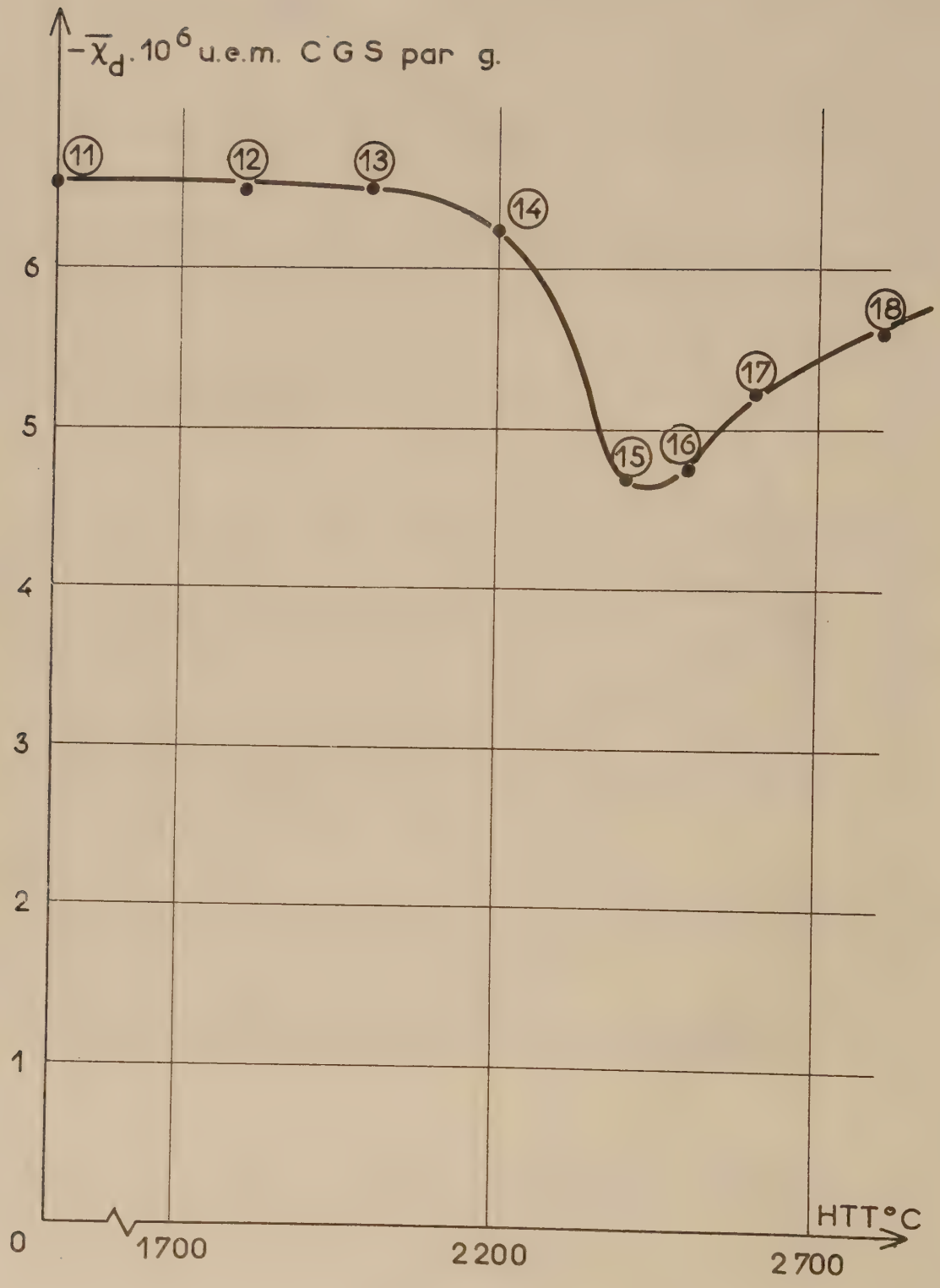

$-\overline{\chi}_d . 10^6$ u.e.m. C G S par g.
11
12
13
14
15
16
17
18
6
5
4
3
2
1
0
1700
2200
2700
HTT°C

Figure _ 13 _

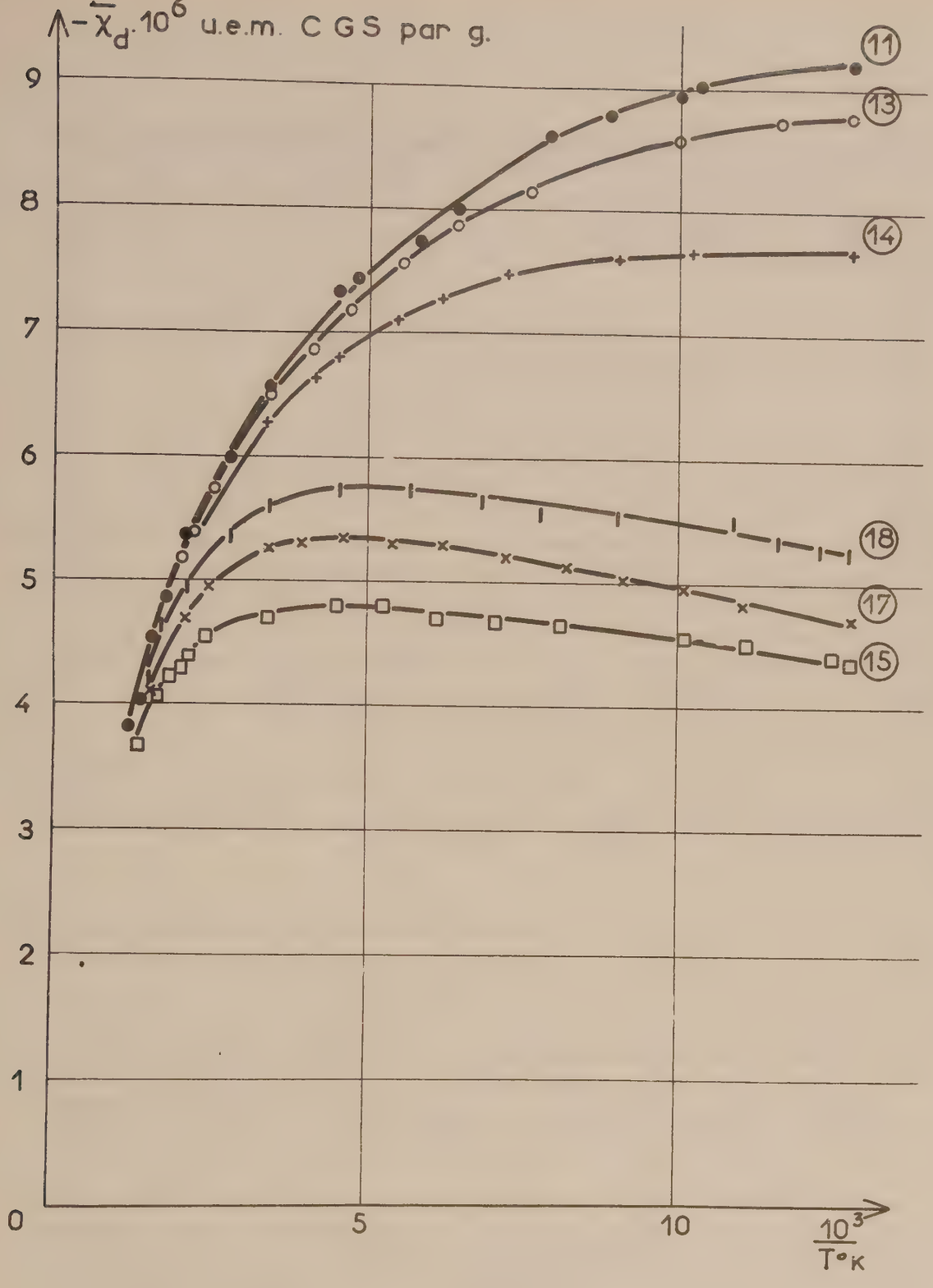

$-\bar{\chi}_d \cdot 10^6$ u.e.m. C G S par g.
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
5
10
$\frac{10^3}{T°K}$
11
13
14
18
17
15

Figure_14

traités au-dessous de 2400°C, la quantité de bore effectivement substituée étant faible, on ne peut observer qu'à basse température la diminution du diamagnétisme; les courbes $\chi_d = f(1/T)$ correspondantes ne présentent pas le maximum caractéristique des échantillons plus fortement dopés.

2°) Paramagnétisme et facteur de décomposition spectrale.

Le paramagnétisme.

A 295°K , les mesures de RPE ont été réalisées dans une double cavité en comparant le graphite initial aux différents échantillons. Les particules, de dimensions inférieures à 25 µ ont été dispersées dans de la silice (20 % de carbone); cependant les raies de résonance sont légèrement asymétriques; c'est pourquoi nous avons procédé à des mesures relatives en prenant pour corps de référence le graphite initial non dopé. La précision expérimentale est alors d'environ 20 %. Les résultats obtenus sur les échantillons les plus intéressants sont rassemblés dans le Tableau XIII (p. 109).

Nous constatons que seuls les échantillons de la première série (étude en fonction de D), dont le diamagnétisme décroît considérablement, présentent à température ordinaire un accroissement appréciable de paramagnétisme.

L'étude de la variation thermique du paramagnétisme n'a été effectuée que dans trois cas : le graphite initial, l'échantillon n° 8 (boré à 1 % et traité 1 heure à 2300°C) et l'échantillon n° 16 (boré à 0,4 % et traité à 2500°C pendant 1 heure 30 mn). Sur la figure 15 où sont représentées les trois variations thermiques, nous vérifions que le paramagnétisme du graphite initial (n° 1) augmente avec la température comme l'ont déjà montré SINGER et WAGONER (26). Les deux autres échantillons présentent un paramagnétisme dont la précision de nos mesures ne permet pas de connaître la variation thermique éventuelle. Comme nous avons ici affaire aux échantillons dont le paramagnétisme diffère le plus de celui du graphite initial nous n'avons pas effectué d'autres études en fonction de la température. Nous verrons d'ailleurs plus loin que l'interprétation théorique que nous proposons permet de prévoir de tels résultats.

ECHANTILLONS	$\frac{\chi_p \text{ échantillon}}{\chi_p \text{ graphite}}$ à 295°K
1ére série (HTT = 2300°C)	
N° 3 Boré 1 fois Retraité 1 heure	1,06
N° 5 Boré 2 fois Retraité 1 heure	1,18
N° 8 Boré 3fois Retraité 1 heure	1,58
2ème série	
N° 12 1800° 1 heure 30	1,0
N° 13 2000° 1 heure 30	1,05
N° 14 2200° 1 heure 30	1,0
N° 16 2500° 1 heure 30	0,85
N° 18 2800° 1 heure 30	0,85

T A B L E A U XIII

Le facteur de décomposition spectrale.

Nous avons mesuré la valeur moyenne $\bar{g}_s$ du facteur de décomposition spectrale à 295°K et 78°K [1] (Tableau XIV). Expérimentalement, nous constatons que $\bar{g}_s$ diminue et devient égal à 2,0026 pour les échantillons fortement dopés. Cette décroissance de

(1) *La valeur de g_δ dépend en effet de l'orientation relative du champ magnétique et de l'axe c du réseau graphitique. Un échantillon polycristallin ne permet que la mesure de $\bar{g}_\delta$*

$\bar{g}_s$ due à une diminution de l'anisotropie Δg_s du facteur de décomposition spectrale peut être rapprochée de la décroissance observée du diamagnétisme (Fig. 11 et 13).

ECHANTILLONS	$\bar{g}_s$ à 295°K	$\bar{g}_s$ à 78°K
1ère Série (HTT = 2300°C)		
N° 1 Graphite initial	2,0100 $\pm$ 0,006	2,0125 $\pm$ 0,008
N° 2 Boré 1 fois Retraité 30 minutes	2,0054	2,0036
N° 3 Boré 1 fois Retraité 1 heure	2,0043	2,0034
N° 5 Boré 2 fois Retraité 1 heure	2,0029	2,0027
N° 8 Boré 3 fois Retraité 1 heure	2,0026	2,0024
2ème Série		
N° 12 1800° 1 heure 30	2,0094	2,0122
N° 13 2000° 1 heure 30	2,0090	2,0119
N° 14 2200° 1 heure 30	2,0094	2,0123
N° 16 2500° 1 heure 30	2,0063	2,0069
N° 18 2800° 1 heure 30	2,0087	2,0092

T A B L E A U XIV

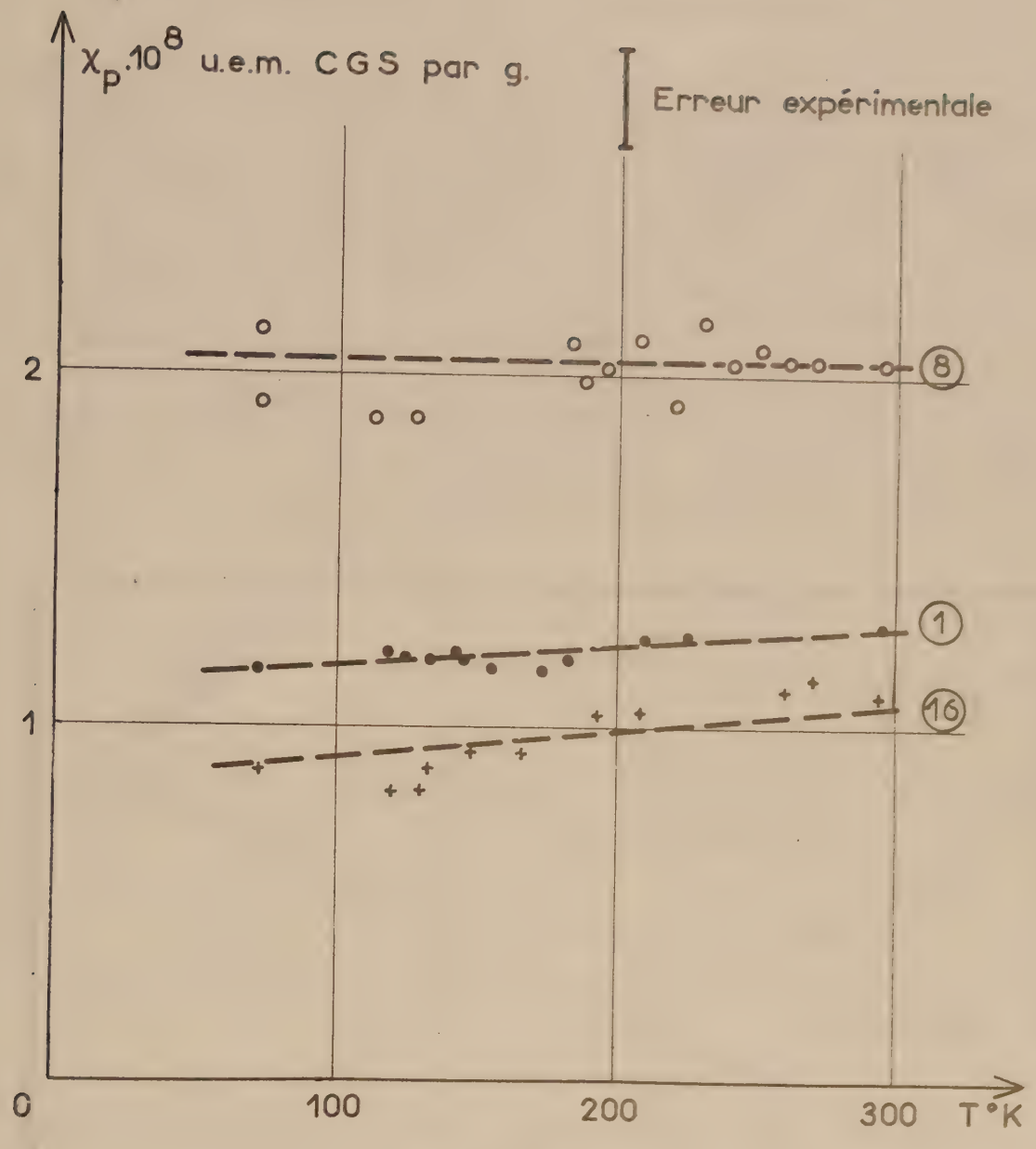

$\chi_p.10^8$ u.e.m. CGS par g.
Erreur expérimentale
2
1
0
100
200
300
T°K
8
1
16

Figure_15_

3°) Effet Hall et magnétorésistance.

Etude en fonction de l'induction magnétique à 78°K

Sur la figure 16 relative à quelques échantillons de la deuxième série, nous avons porté la tension de Hall mesurée à 78°K en fonction de l'induction magnétique appliquée. Le coefficient de Hall est à peu près indépendant de l'induction magnétique sauf pour l'échantillon n° 13 (traité à 2000°C) qui constitue un cas particulier (nous verrons en effet également que cet échantillon présente un coefficient de Hall faible qui change de signe avec la température). L'ensemble de ces résultats diffère donc de ceux de SOULE (9) (32) qui a montré que le coefficient de Hall d'un monocristal de graphite (même faiblement dopé avec du bore) dépend de l'induction magnétique à 78°K. Nous avons également étudié la magnétorésistance $\frac{\Delta F^{*}}{R^{*}}$ qui peut être exprimée en fonction de l'induction magnétique par une loi empirique du type $\frac{\Delta F^{*}}{R^{*}} = kB^{n}$. Nous avons pu déterminer la valeur expérimentale de l'indice n pour différents échantillons (Tableau XV).

ECHANTILLONS	n (à 78°K)
1ère Série (HTT = 2300°C)	
N° 1 Graphite initial	1,60 ± 0,03
N° 2 Boré 1 fois Retraité 30 minutes	1,70 ± 0,05
N° 3 Boré 1 fois Retraité 1 heure	2,00 ± 0,05
2ème Série	
N° 12 1800° 1 heure 30	1,60 ± 0,03
N° 13 2000° 1 heure 30	1,60 ± 0,03
N° 14 2200° 1 heure 30	1,58 ± 0,03
N° 15 2400° 1 heure 30	1,96 ± 0,05
N° 16 2500° 1 heure 30	1,96 ± 0,05
N° 17 2600° 1 heure 30	1,75 ± 0,10
N° 18 2800° 1 heure 30	1,90 ± 0,10

TABLEAU XV

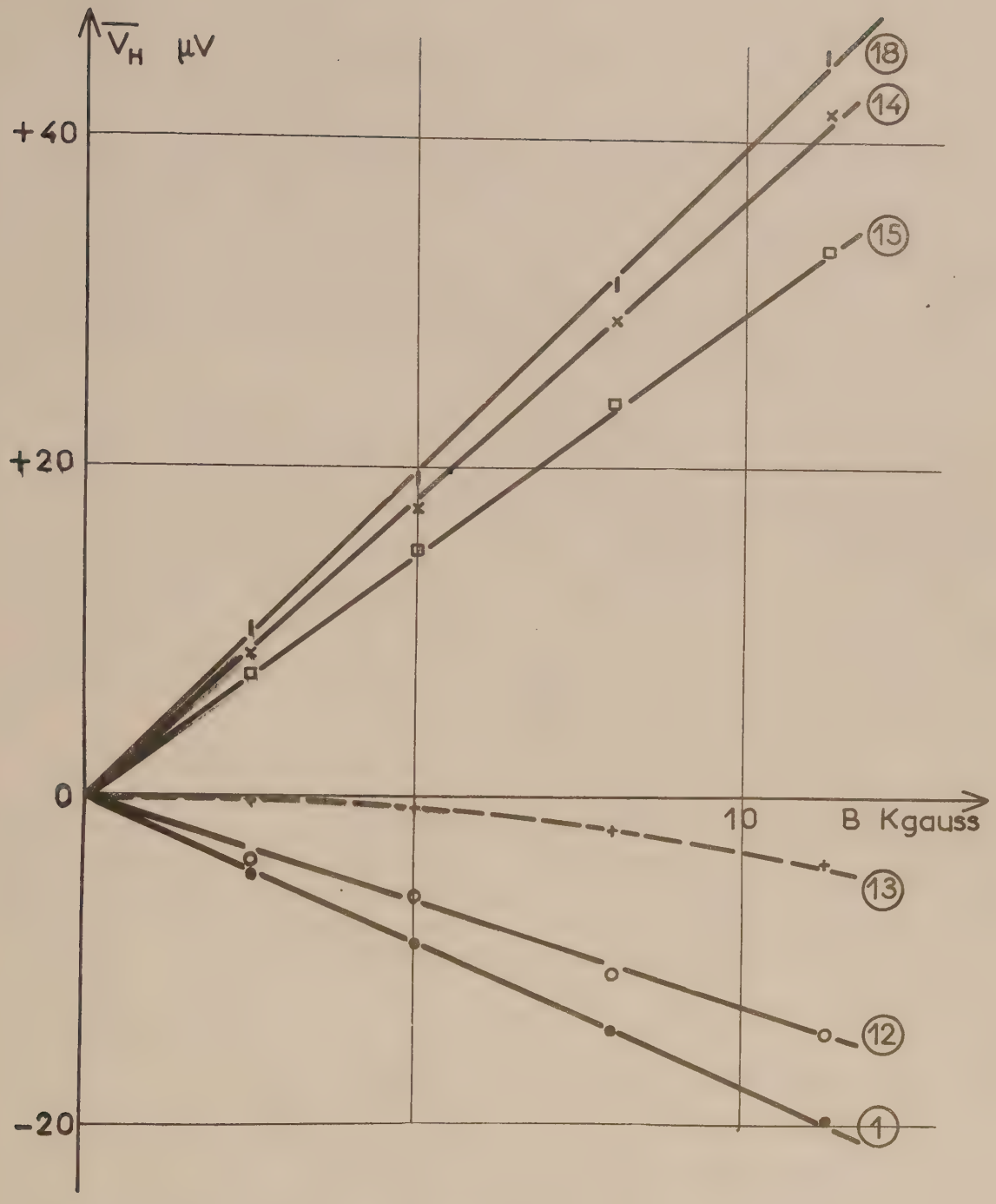


Figure - 16 -

Etude en fonction de la température

Toutes ces mesures ont été effectuées en présence d'une induction magnétique constante et égale à 11.240 gauss. Les variations thermiques du coefficient de Hall des deux séries d'échantillons sont représentées sur les figures 17 et 18 . La confrontation de ces figures avec les figures 11 et 13 permet de constater que le coefficient de Hall à une température donnée devient positif et passe par un maximum lorsque le taux de bore effectivement substitué augmente (diamagnétisme et facteur de décomposition spectrale décroissants).

Les variations thermiques de la magnétorésistance des divers échantillons étudiés sont représentées sur les figures 19 et 20. Les mesures étant effectuées sur des poudres comprimées, il n'est malheureusement pas possible de connaître la valeur vraie de la magnétorésistance. Nous remarquons cependant que la valeur mesurée de $\frac{\Delta R}{R}$ diminue d'autant plus que l'échantillon est fortement dopé et que sa variation thermique devient très faible lorsque le taux de bore effectif devient important. L'étude de l'influence de la durée de traitement à 2300°C (1ère série) nous a même permis de constater que la magnétorésistance de l'échantillon n° 8 (boré à 1 % et traité 1 heure à 2300°C) est légèrement négative à 78°K.

Les résultats qui viennent d'être exposés confirment que les propriétés électroniques sont d'autant plus fortement modifiées que le nombre d'atomes de bore substitués aux atomes de carbone dans le réseau graphitique est important. Nous allons tenter de rendre compte d'une manière quantitative de ces modifications en supposant que la perturbation provoquée par le bore est essentiellement l'abaissement du niveau de Fermi du graphite polycristallin initial .

B - INTERPRETATION DES RESULTATS.

1°) Modèle théorique utilisé.

Au cours de la première partie, nous avons vu que le modèle du carbone turbostratique permet d'expliquer l'évolution des variations thermiques du paramagnétisme d'un carbone en cours de

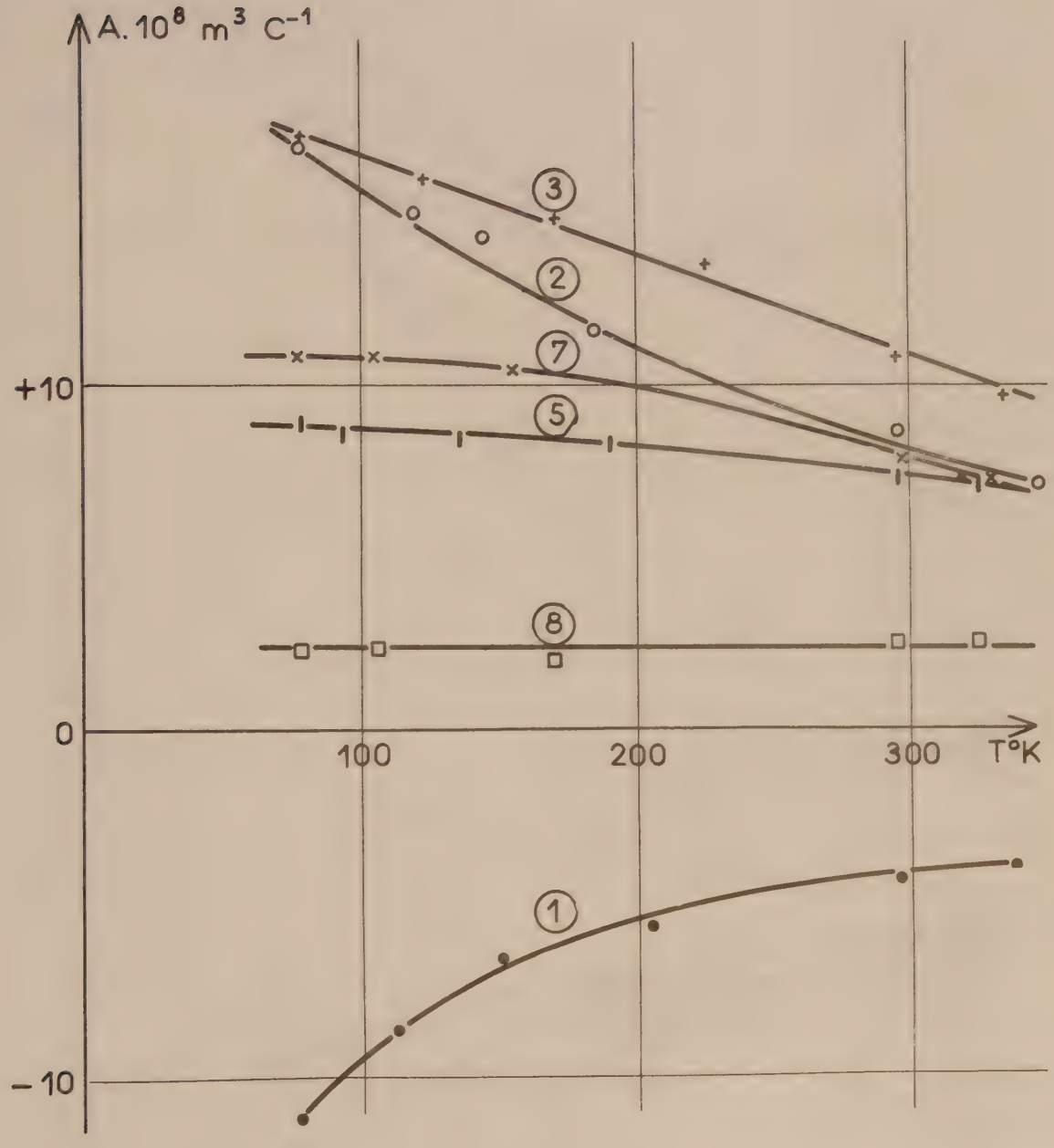


Figure - 17

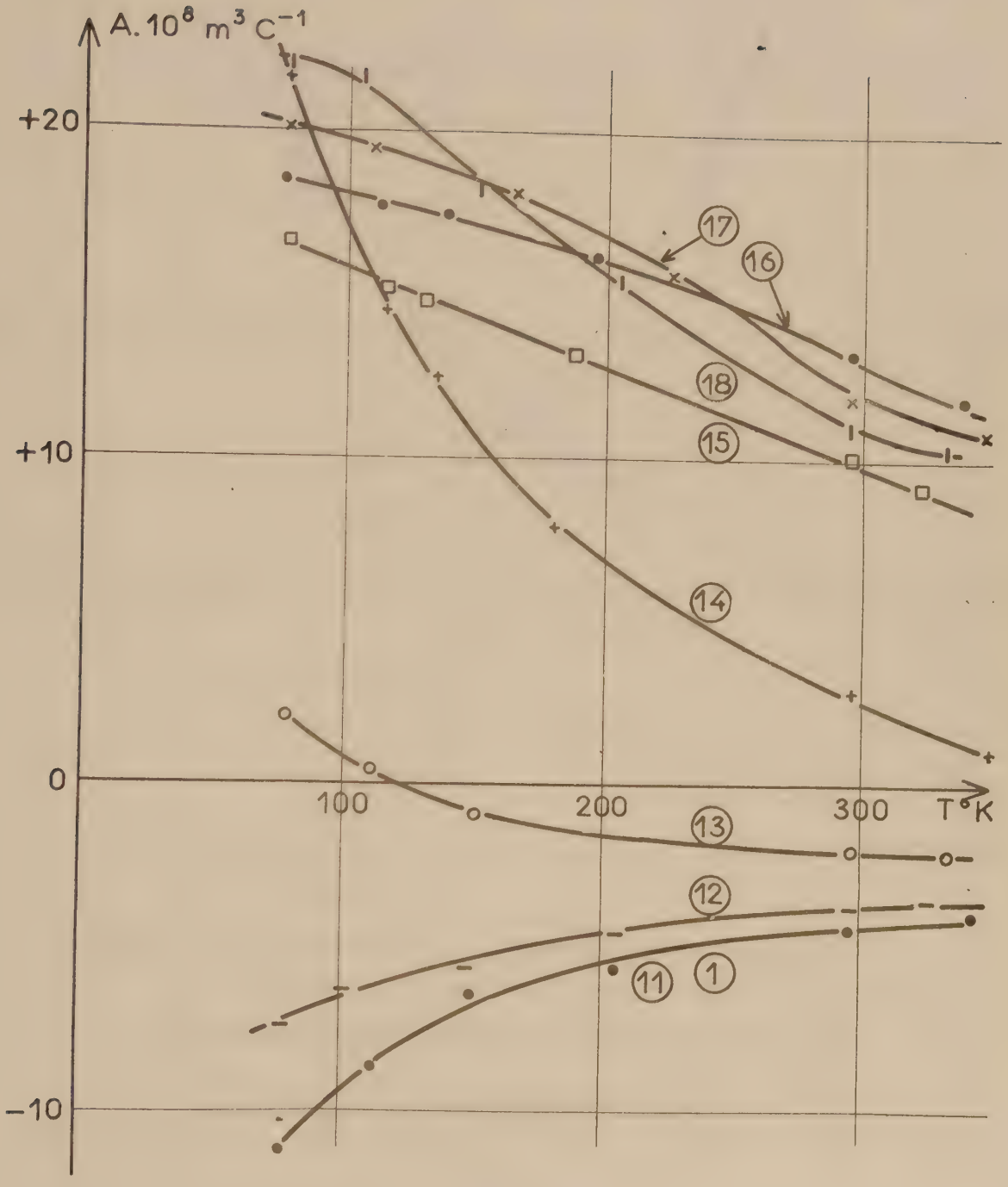


Figure - 18 -

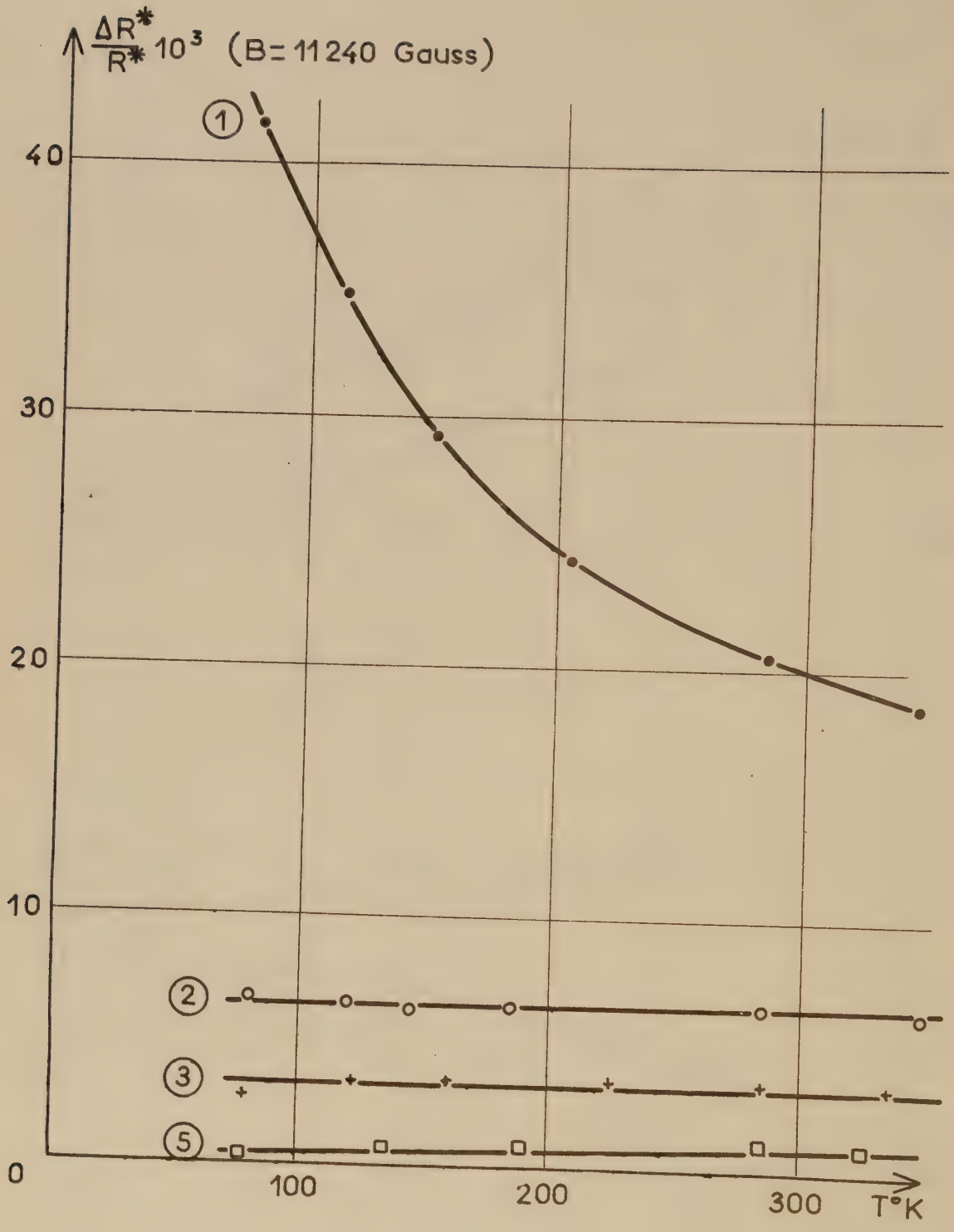


Figure _ 19 _

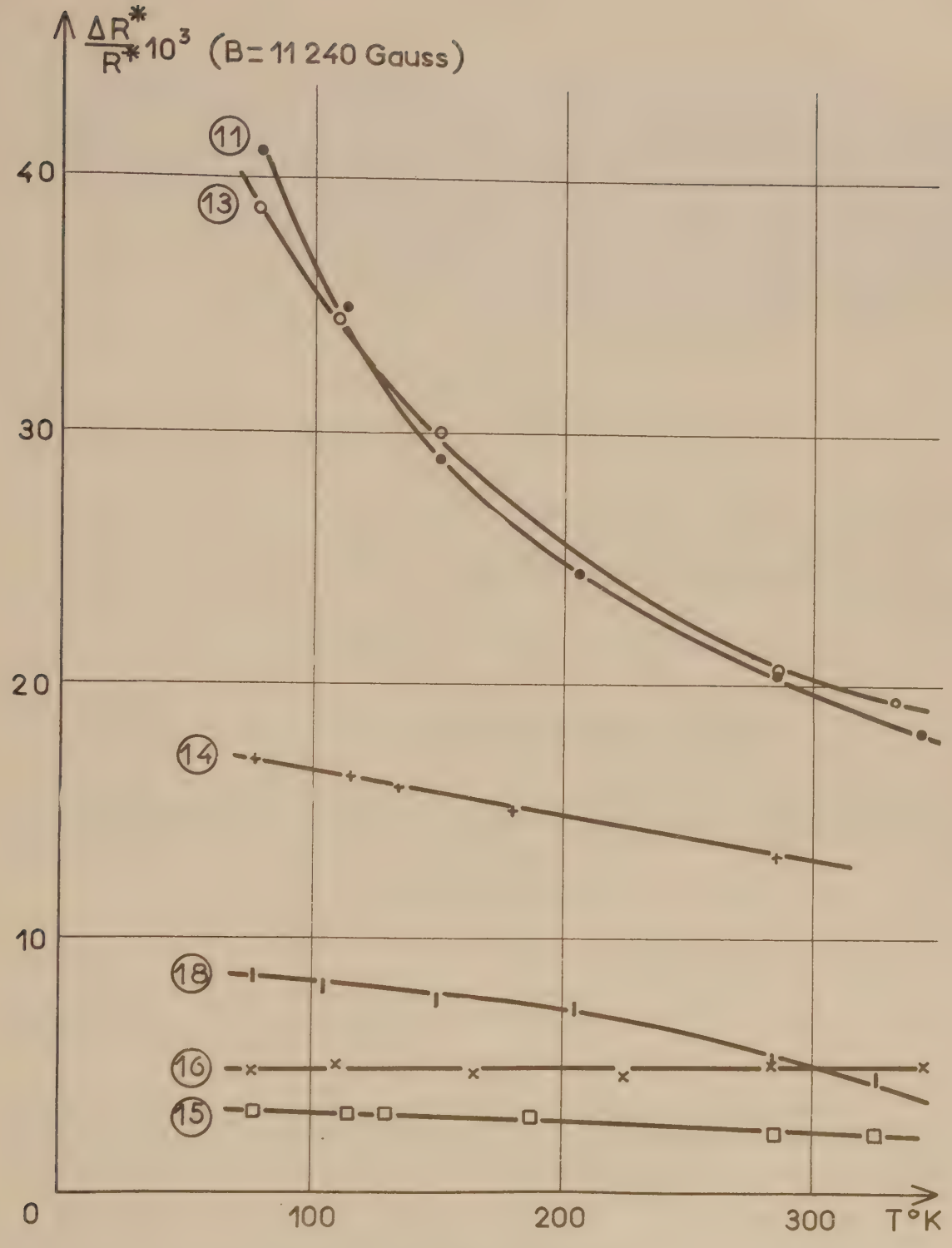

$\frac{\Delta R^*}{R^*} 10^3$ (B = 11 240 Gauss)
40
30
20
10
0
100
200
300
T°K
11
13
14
18
16
15

Figure - 20 -

graphitation. Nous savons que le graphite, terme ultime de la graphitation, possède en première approximation, des bandes de conduction et de valence adjacentes. En supposant $\Delta E = 0$ dans le modèle C. T. tridimensionnel, nous obtenons donc un modèle très simple qui paraît applicable au graphite. La densité N(E) des niveaux d'énergie électronique π peut être représentée en fonction de l'énergie E par les formules approchées suivantes :

$$\left.\begin{aligned} N(E) &= \frac{B}{2}\left[|E| + \frac{2\gamma_1}{\pi}\right] \quad \text{si } |E| < \frac{2\gamma_1}{\pi} \\ N(E) &= B\,|E| \qquad\qquad\quad \text{si } |E| > \frac{2\gamma_1}{\pi} \end{aligned}\right| \qquad (10)$$

Rappelons que $B = 53,4.10^{20}\ cm^3\ eV^{-2}$

et que les paramètres d'interactions γ_0 et γ_1 sont égaux, dans le graphite à :

$$\gamma_0 = 2,80\ eV \qquad \text{et} \qquad \gamma_1 = 0,27\ eV$$

Calcul du nombre d'électrons et de trous en fonction de la température.

A 0°K le nombre de trous N_0 dans la bande de valence dépend de la position du niveau de Fermi; il est facilement calculable :

$$\left.\begin{aligned} N_0 &= B\,\varepsilon_0\left(\frac{\varepsilon_0}{4} + \frac{\gamma_1}{\pi}\right) \quad \text{si } |\varepsilon_0| < \frac{2\gamma_1}{\pi} \\ N_0 &= B\left[\left(\frac{\gamma_1}{\pi}\right)^2 + \frac{\varepsilon^2_0}{2}\right] \quad \text{si } |\varepsilon_0| > \frac{2\gamma_1}{\pi} \end{aligned}\right| \qquad (11)$$

(1)

Lorsque la température s'élève au-dessus de 0°K, les électrons de la bande de valence peuvent atteindre des niveaux d'énergie supérieure par excitation thermique. Certains de ces électrons passent

(1) *Remarquons que ces formules ont déjà été utilisées au Chapitre II pour interpréter les propriétés électroniques des pyrocarbones borés.*

dans la bande de conduction; deux types de porteurs de charges existent :

- les électrons de la bande de conduction dont le nombre N_e est égal à :

$$N_e = \int_0^{\infty} N(E)\, f(E)\, dE \qquad (12)$$

- les trous de la bande de valence dont le nombre N_t est égal à :

$$N_t = \int_{-\infty}^{0} N(E) \left[1-f(E)\right] dE \qquad (13)$$

où $f(E)$ est la fonction de Fermi précédemment définie.

Les équations (10) permettent de calculer les intégrales (12) et (13).

En posant $\eta = \frac{\zeta}{kT}$ et $\gamma = \frac{2\gamma_1}{\pi kT}$ nous arrivons aux expressions suivantes :

$$N_e = \frac{B}{2} (kT)^2 \left[\int_{-\infty}^{\eta} \mathrm{Log}(1+e^x)\, dx + \gamma \log(1+e^{\eta}) + \int_{-\infty}^{\eta-\gamma} \log(1+e^x)\, dx \right] \qquad (14)$$

$$N_t = \frac{B}{2} (kT)^2 \left[\int_{-\infty}^{-\eta} \mathrm{Log}(1+e^x)\, dx + \gamma \log(1+e^{-\eta}) + \int_{-\infty}^{-\gamma-\eta} \log(1+e^x)\, dx \right] \qquad (15)$$

L'équation permettant de calculer la variation de η en fonction de la température s'obtient en écrivant que l'excédent de trous est constant :

$$N_t - N_e = N_0$$

Il vient :

$$\int_{+\eta}^{-\eta} \mathrm{Log}(1+e^x)\, dx + \int_{\eta-\gamma}^{-\eta-\gamma} \log(1+e^x)\, dx - \gamma\eta = \frac{\eta_0^2}{2} - \gamma\eta_0 \quad \text{si } |\varepsilon_0| < \frac{2\gamma_1}{\pi} \qquad (16)$$

en posant

$$\eta_0 = \frac{\zeta_0}{kT}$$

Calcul de la susceptibilité paramagnétique.

A partir des formules qui caractérisent le modèle C. T. tridimensionnel, il est facile d'exprimer le paramagnétisme à 0°K et à une température quelconque.

Il vient pour $|\varepsilon_0| < \frac{2\gamma_1}{\pi}$:

$$\kappa_p = -\mu_B^2 kT.B\left[\eta - \frac{1}{2}\log\,(1+e^{\eta+\gamma})(1+e^{\eta-\gamma})\,(1+e^{\eta})^2\right] \qquad (17)$$

$$\kappa_{p_0} = \mu_B^2\, B\left[\frac{\gamma_1}{\pi} + \frac{\varepsilon_0}{2}\right] \qquad (18)$$

Nous pouvons connaître le paramagnétisme à une température quelconque puisque la valeur de η peut être tirée de l'équation (16). Nous avons ainsi déterminé théoriquement, pour différentes positions du niveau de Fermi à 0°K, les variations thermiques du paramagnétisme qui sont représentées sur la Figure 21.

2°) Interprétation du diamagnétisme.

Le calcul théorique du diamagnétisme est extrêmement délicat et demande une étude très approfondie. Cette étude a été menée par Mc CLURE (2) qui a prévu théoriquement la diminution de l'anisotropie de la susceptibilité diamagnétique et l'allure de ses variations thermiques lorsque le niveau de Fermi à 0°K s'éloigne de la position correspondant au graphite parfait. L'étude expérimentale à température ordinaire du diamagnétisme du graphite monocristallin boré a été faite par SOULE (9) et nos résultats sur le graphite polycristallin sont en bon accord avec les siens. Nous avons, de notre côté, étendu nos recherches au problème des variations thermiques de la susceptibilité et nous avons mis en évidence, comme on l'a vu, un maximum de diamagnétisme qui n'avait jamais été observé mais qui avait été prévu par Mc CLURE. Nos résultats sont en bon accord avec les prévisions théoriques; leur confrontation permet un calcul approximatif du déplacement $\Delta\varepsilon_0$ du niveau de Fermi provoqué par la substitution du bore (Tableau XVI), par rapport à la position du niveau de Fermi du graphite parfait défini par le modèle de SLONCZEWSKI et WEISS (35).

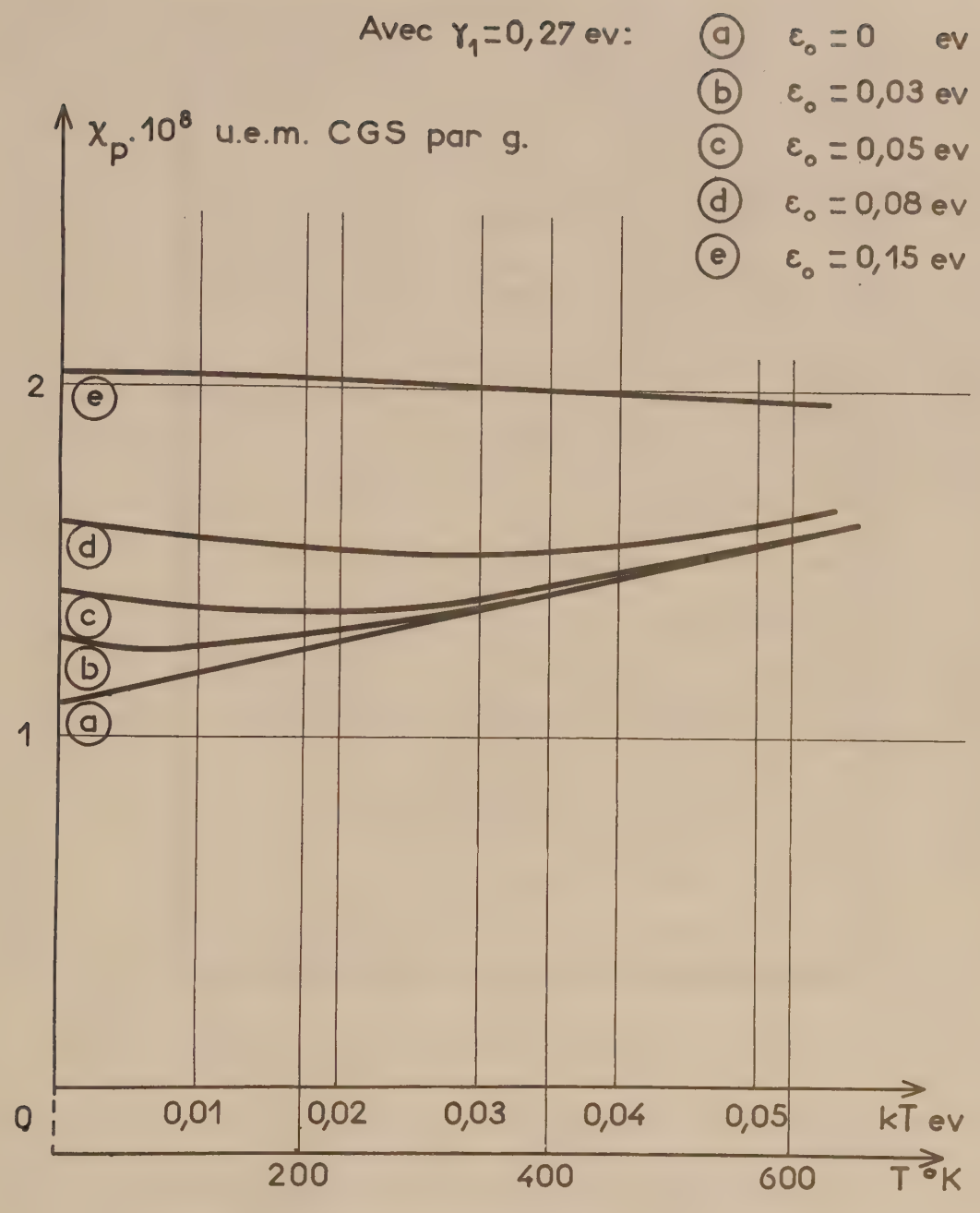

Avec $\gamma_1 = 0,27$ ev:
(a) $\varepsilon_o = 0$ ev
(b) $\varepsilon_o = 0,03$ ev
(c) $\varepsilon_o = 0,05$ ev
(d) $\varepsilon_o = 0,08$ ev
(e) $\varepsilon_o = 0,15$ ev
$\chi_p \cdot 10^6$ u.e.m. CGS par g.
2
1
0
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
kT ev
200
400
600
T °K

Figure - 21 -

ECHANTILLONS	$\Delta\varepsilon_0 = -\Delta\zeta_0$
1ère Série (HTT = 2300°C)	
N° 2 Boré 1 fois Retraité 30 minutes	0,048 eV
N° 3 Boré 1 fois Retraité 1 heure	0,063 eV
N° 5 Boré 2 fois Retraité 1 heure	0,082 eV
N° 7 Boré 2 fois Retraité 4 heures	0,074 eV
N° 8 Boré 3 fois Retraité 1 heure	$\sim$ 0,25 eV
2ème Série	
N° 12 1800° 1 heure 30	Indéterminé
N° 13 2000° 1 heure 30	Indéterminé
N° 14 2200° 1 heure 30	0,028 eV
N° 15 2400° 1 heure 30	0,060 eV
N° 16 2500° 1 heure 30	0,062 eV
N° 17 2600° 1 heure 30	0,057 eV
N° 18 2800° 1 heure 30	0,053 eV

T A B L E A U XVI

3°) Interprétation du paramagnétisme.

Les courbes théoriques de la figure 21 montrent que le paramagnétisme à température ordinaire augmente quand le niveau de Fermi s'abaisse, c'est-à-dire lorsque la quantité de bore substitué devient de plus en plus importante. C'est ce que nous avons constaté

qualitativement pour la première série d'échantillons (étude de l'influence de D) (Tableau XIII). Le manque de précision des mesures de RPE ne permet malheureusement pas d'obtenir des résultats significatifs sur les échantillons plus faiblement dopés, ni de résultats quantitatifs sur les échantillons fortement dopés. Les courbes expérimentales de variation thermique du paramagnétisme (Fig. 15), apparaissent toutefois en accord raisonnable avec les courbes théoriques (Fig. 21) : en ce qui concerne le graphite non dopé, nous retrouvons un résultat identique à celui de SINGER et WAGONER (26) et conforme aux prévisions théoriques de Mc CLURE et SMITH (33); des deux échantillons de graphite boré dont la variation thermique du paramagnétisme a été étudiée (Fig. 15), l'un (n° 16), possède une susceptibilité à peine différente de celle du graphite, et l'autre (n° 8) a une susceptibilité quasi-indépendante de la température, ce qui est conforme aux prévisions théoriques pour les échantillons fortement dopés (Fig. 21).

4°) Interprétation de l'effet Hall.

Le coefficient de Hall A d'un solide contenant à la fois des électrons et des trous s'exprime de la manière suivante (34) :

$$A = \frac{1}{|e|N_t}\left[\frac{b^2 - a + B^2\mu_t^2(a-1)}{(a+b)^2 + B^2\mu_t^2(a-1)^2}\right] \qquad (19)$$

avec : B : *induction magnétique.*

a : *rapport du nombre d'électrons N_e au nombre de trous N_t*

b : *rapport de la mobilité des trous μ_t à la mobilité des électrons μ_e.*

Compte tenu des valeurs de l'induction magnétique utilisée au cours de nos mesures, et des valeurs vraisemblables de a, b et μ_t, il apparaît que la formule générale (19) peut être remplacée par :

$$A = \frac{1}{eN_t}\left[\frac{b^2 - a}{(a+b)^2}\right] \qquad (20)$$

valable dans "l'approximation dite des champs faibles".

Le seul cas où la formule (20) n'est pas utilisable, est celui de l'échantillon n° 13 (contenant 0,4 % de bore et retraité 1 heure 30 à 2000°C) dont le coefficient de Hall dépend de l'induction magnétique (Fig. 16) et change de signe à 115°K (Fig. 17) (1).

En examinant les variations thermiques du coefficient de Hall (Fig. 17 et 18), nous constatons que, pour certains des échantillons fortement dopés, nous pouvons connaître le coefficient de Hall à 0°K par extrapolation des courbes expérimentales. Dans notre modèle les porteurs de charges sont les trous de la bande de valence et les électrons de la bande de conduction thermiquement excités. Aussi à 0°K le coefficient de Hall est uniquement dû aux trous excédentaires de la bande de valence.

$$A_0 = \frac{1}{|e| N_0} \qquad (21)$$

Nous connaissons ainsi le nombre de trous et la position du niveau de Fermi à 0°K à partir de données indépendantes de celles fournies par les autres propriétés électroniques. Malheureusement, cette extrapolation n'est possible que pour les échantillons suffisamment dopés (échantillons n° 5, 7, 8, 15, 16, 17, 18). Dans les autres cas, pour connaître N_0 il faut avoir recours aux résultats fournis par l'étude du diamagnétisme. Une fois N_0 déterminé, nous pouvons toujours connaître le nombre d'électrons, le nombre de trous et leur rapport a pour différentes températures (équations (14), (15) et (16)).

Les graphites fortement dopés au bore.

Les échantillons de la première série n° 5, 7 et 8 contiennent un nombre de trous très supérieur au nombre d'électrons ($N_t = N_0 + N_e \gtrsim N_e$). Le rapport des mobilités b, que nous ne connaissons pas, doit donc avoir peu d'influence sur le coefficient de Hall. C'est ce que nous montrent effectivement les calculs effectués à partir de la formule (20) avec des valeurs de N_0 suffisamment grandes. La figure 22 fait apparaître un accord raisonnable entre les valeurs expérimen-

(1) *Pour cet échantillon, nous avons $b^2 \neq a$; l'expression (20) n'est pas valable même pour une induction magnétique faible.*

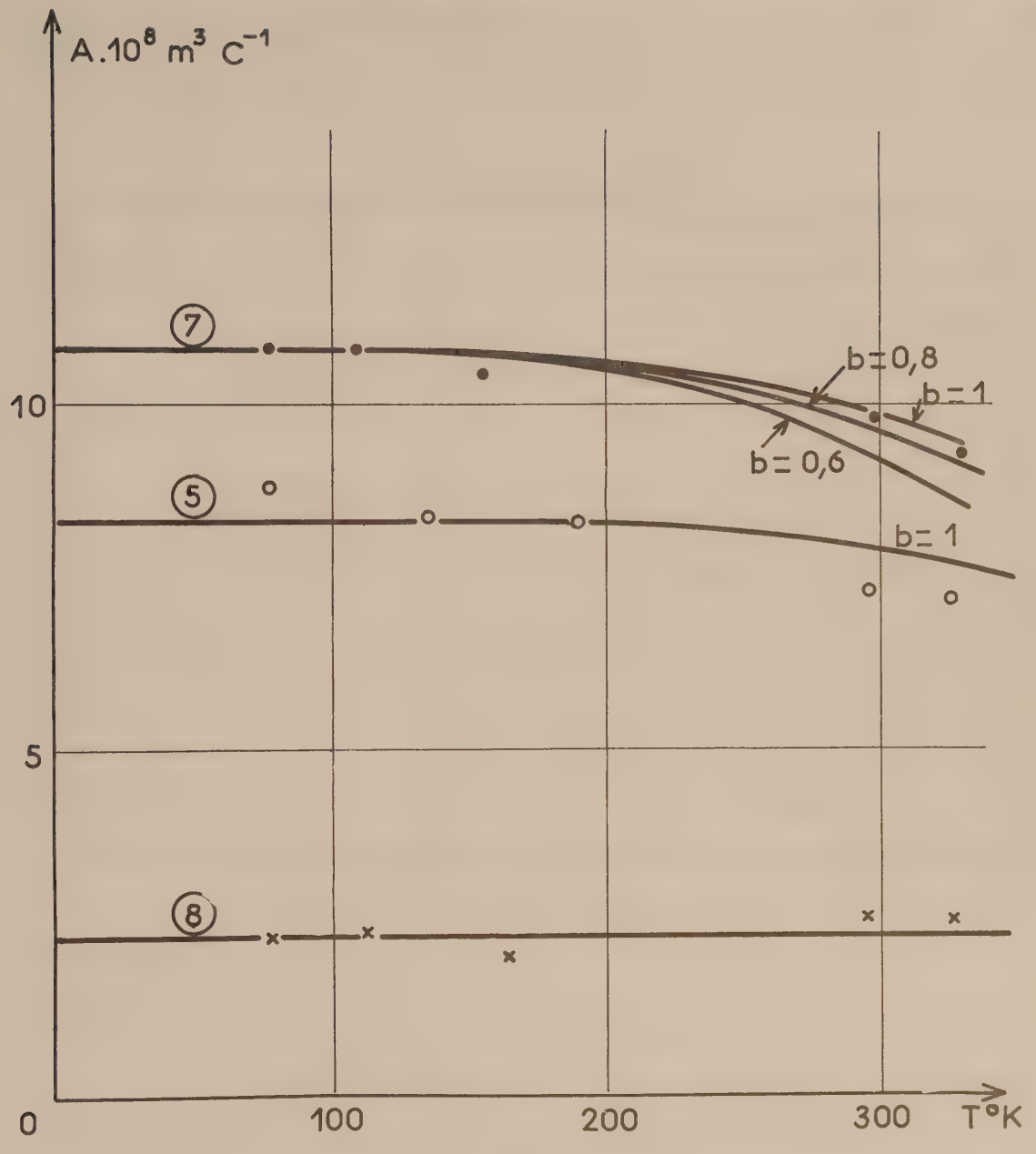


Figure - 22 -

tales du coefficient de Hall et les courbes théoriques avec un choix convenable de N_0. A partir de N_0, on calcule sans difficulté le déplacement $\Delta\varepsilon_0$ du niveau de Fermi dû à la substitution du bore (Tableau XVII).

TABLEAU XVII

ECHANTILLONS	$\Delta\varepsilon_0 = -\Delta\zeta_0$
1ère Série (HTT = 2300°C)	
N° 5 Boré 2 fois Retraité 1 heure	0,123 eV
N° 7 Boré 2 fois Retraité 4 heures	0,098 eV
N° 8 Boré 3 fois Retraité 1 heure	0,290 eV
2ème Série	
N° 16 2500° 1 heure 30	0,062 ev
N° 17 2600° 1 heure 30	0,057 eV
N° 18 2800° 1 heure 30	0,051 eV

Les graphites moyennement dopés au bore

Dans ces échantillons (n° 2, 3, 14, 15, 16, 17, 18), le rapport a du nombre des porteurs prend une valeur appréciable à basse température et le rapport b des mobilités influe de manière considérable sur la valeur du coefficient de Hall. Connaissant N_0 par extrapolation des valeurs de A vers les basses températures, on constate qu'il n'est pas possible de rendre compte des valeurs expérimentales du coefficient de Hall et de sa variation thermique en admettant que b soit indépendant de la température.

Nous avons donc déterminé, à chaque température, la valeur de b qui, pour chaque échantillon, met en accord la valeur expérimentale de A et la valeur théorique tirée de la formule (20). Les

valeurs obtenues sont réunies sur la Figure 23. On constate que, lorsque le nombre d'électrons excités croît avec la température, b augmente et tend vers 1 d'une manière sensiblement identique pour tous ces échantillons. Ce fait expérimental s'explique bien qualitativement. En effet, la mobilité d'un porteur est égale à :

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \qquad (22)$$

où : e *est la charge de l'électron*

τ *son temps de relaxation que nous supposerons identique pour les trous et les électrons*

et m^* *sa masse effective.*

Dans le modèle de SLONCZEWSKI et WEISS (35), la masse effective des porteurs augmente quand ils peuplent des niveaux d'énergie de plus en plus élevés. Les premiers électrons thermiquement excités qui occupent les plus bas niveaux d'énergie de la bande de conduction possèdent donc une faible masse effective et sont très mobiles. Au fur et à mesure que leur nombre croît dans la bande de conduction, les électrons occupent des niveaux plus élevés; par conséquent, leur mobilité moyenne diminue. D'autre part, la mobilité de l'ensemble des trous dans la bande de valence est plus faible car le niveau de Fermi se situe assez loin du sommet de la bande de valence. L'excitation thermique modifie peu le nombre de trous et leur répartition énergétique; la mobilité moyenne des trous varie peu avec la température. Par conséquent, dans notre modèle simplifié le rapport des mobilités doit tendre vers un avec le rapport du nombre de porteurs. C'est bien que que nous constatons expérimentalement.

Les graphites faiblement dopés au bore.

Nous ne traiterons pas ici du cas des échantillons très faiblement dopés (n° 12 et 13), pour lesquels le niveau de Fermi est encore probablement situé dans la zone de recouvrement des bandes de valence et de conduction. Il n'est alors pas possible d'interpréter leur effet Hall en utilisant notre modèle simplifié, qui, précisément, néglige ce recouvrement ($\gamma_2 = 0$). Effectivement, le coefficient de Hall de l'échantillon n° 12 est constamment négatif, ce qui ne peut s'expliquer qu'en tenant compte du recouvrement. Et nous avons déjà noté le

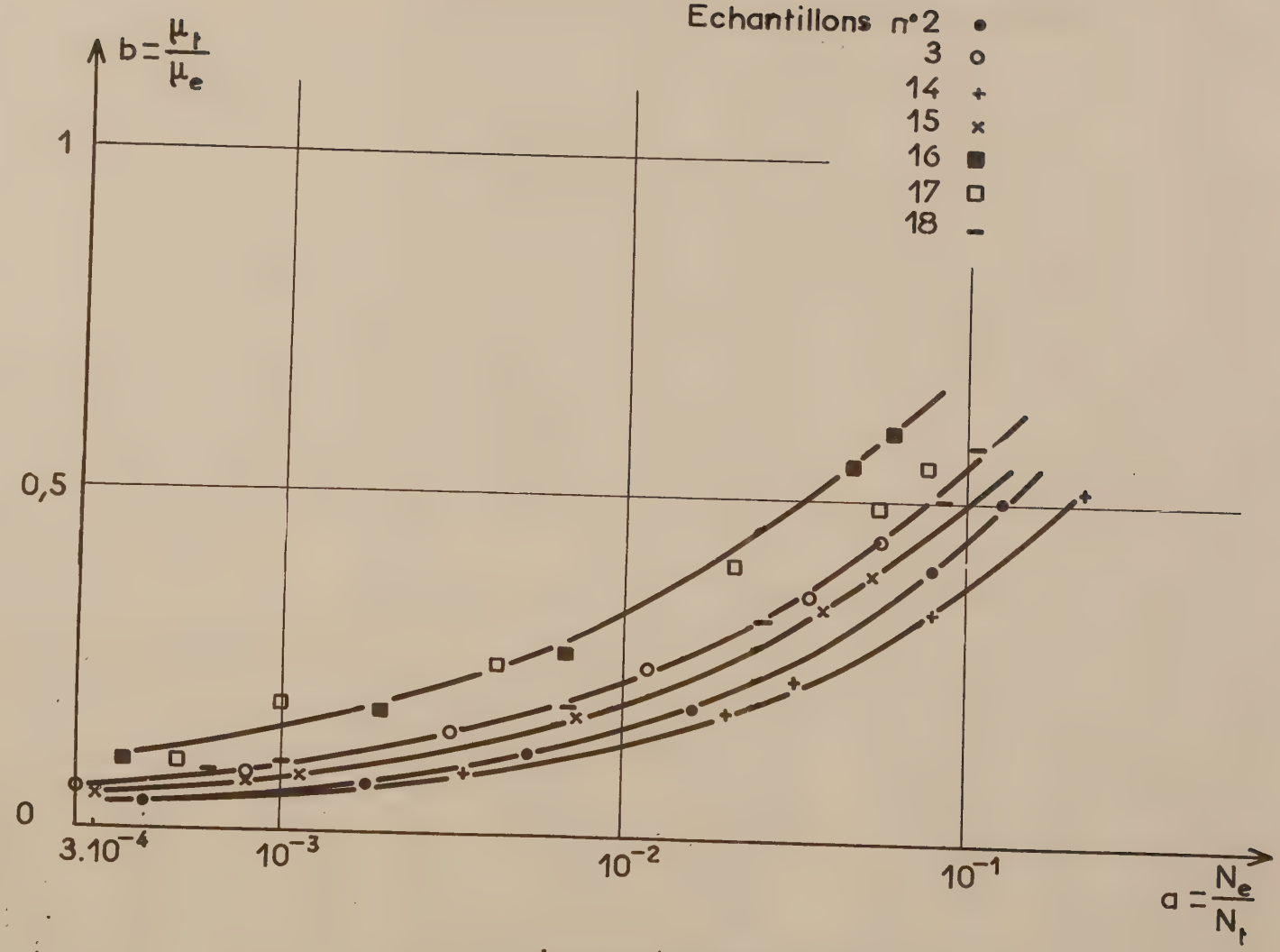

Echantillons n°2
3
14
15
16
17
18
$b = \frac{\mu_t}{\mu_e}$
1
0,5
0
3.10^{-4}
10^{-3}
10^{-2}
10^{-1}
$a = \frac{N_e}{N_t}$

Figure. 23_

comportement très particulier de l'échantillon n° 13, dont le coefficient de Hall dépend de la valeur de l'induction magnétique.

5°) Interprétation de la magnétorésistance.

Dans le cas d'un solide où les porteurs sont les trous de la bande de valence et les électrons de la bande de conduction la magnétorésistance peut s'écrire (34) en employant les mêmes notations qu'au paragraphe précédent :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{a\left(\frac{b+1}{b+a}\right)^2 \mu_e \mu_t B^2}{1 + \left(\frac{a-1}{a+b}\right)^2 \mu_t^2 B^2} \qquad (23)$$

—Pour un graphite parfait : $N_t = N_e$ $(a = 1)$

$$\frac{\Delta R}{R} = \mu_e \mu_t B^2 \qquad (24)$$

La magnétorésistance varie comme le carré de l'induction magnétique. Il en est de même si le terme $\left(\frac{a-1}{a+b}\right)\mu_t^2 B^2$ est négligeable devant l'unité. Dans les autres cas (tout au moins tant que les valeurs utilisées de l'induction ne couvrent qu'un intervalle limité), $\Delta R/R$ paraît varier comme B^n, l'exposant n étant inférieur à 2.

En fait, nos mesures ont été effectuées sur une poudre comprimée, de sorte que nous ne connaissons pas les valeurs vraies de la résistance et de la magnétorésistance de nos échantillons. La résistance mesurée R^* peut être considérée comme la somme de la résistance R_c des contacts entre les grains de graphite et de la résistance vraie R des grains, celle-ci étant sans doute très inférieure à celle-là. La magnétorésistance mesurée peut alors s'écrire :

$$\frac{\Delta R^*}{R^*} = \frac{\Delta R}{R + R_c} = \frac{R}{R_c}\left(\frac{\Delta R}{R}\right) \qquad (25)$$

puisque seule la résistance vraie R varie sous l'effet de l'induction magnétique. La magnétorésistance mesurée est donc bien plus faible que la magnétorésistance vraie, mais elle varie comme elle en

fonction de l'induction, c'est-à-dire comme B^n.

Les valeurs de n déterminées expérimentalement (Tableau XV) peuvent donc être utilisées et fournir des renseignements sur la mobilité des porteurs de charges.

Nous avons observé expérimentalement que la magnétorésistance du graphite non boré varie comme $B^{1,6}$. Ce résultat, proche de ceux de SOULE (32) et de KINCHIN (36), nous conduit à conclure que le terme $\left(\frac{a-1}{a+b}\right)^2 \mu_t^2 B^2$ n'est pas négligeable devant 1 et que, par conséquent, le graphite polycristallin utilisé n'est pas un graphite idéal ($a \neq 1$ et $N_t \neq N_e$).

— Pour un graphite boré :

Le nombre de trous est toujours supérieur au nombre d'électrons ($a < 1$) . Nous avons constaté que l'exposant n tend vers 2 (et que par conséquent le terme $\left(\frac{a-1}{a+b}\right)^2 \mu_t^2 B^2$ diminue) lorsque le taux de bore effectivement substitué devient important, c'est-à-dire lorsque a (à 78°K) devient très petit. On peut donc en conclure que la mobilité des trous décroît en même temps que le niveau de Fermi s'abaisse; ce résultat s'accorde bien avec la croissance correspondante de la masse effective des trous dans le modèle de SLONCZEWSKI et WEISS. Cette diminution de μ_t et de a doit entraîner une décroissance de la magnétorésistance à mesure que le graphite est plus fortement dopé : c'est effectivement ce que montrent les figures 19 et 20.

L'étude du diamagnétisme et du coefficient de Hall nous a permis de calculer les rapports a et b à 78°K pour les échantillons n° 2, 3, 14, 15 et 16 (Fig. 13). Il est alors possible, grâce à la formule 23, de déterminer les valeurs de μ_e et μ_t qui permettent de retrouver les valeurs expérimentales de l'exposant n réunies dans le Tableau XV. Ces valeurs des mobilités figurent dans le Tableau XVIII.

Connaissant N_t , N_e , μ_t et μ_e, on peut alors évaluer théoriquement la magnétorésistance (pour B = 11.240 gauss)et la résistivité vraies à 78°K de ces échantillons, et les comparer aux valeurs mesurées (Tableau XVIII). Nous constatons, comme prévu, que la résistivité vraie théorique est très inférieure à la résistivité mesurée Mais la magnétorésistance calculée est inférieure à la magnétorésistance mesurée. Ce résultat peu vraisemblable doit sans doute être attribué à ce que la valeur calculée de $\Delta R/R$ est très sensible à des

ECHANTILLONS	$\Delta\varepsilon_0$ eV	Mobilités à 78°K		Magnétorésistance à 78°K		Résistivité à 78°K(Ωcm)	
		μ_t gauss^{-1}	μ^e gauss^{-1}	Calculée	Mesurée	Calculée	Mesurée
N° 2	0,048	2.10^6	50.10^6	$0,26.10^{-2}$	$0,67.10^{-2}$	$0,125.10^{-2}$	$0,75.10^{-2}$
N° 3	0,063	1.10^6	15.10^6	$0,012.10^{-2}$	$0,26.10^{-2}$	$0,184.10^{-2}$	$0,68.10^{-2}$
N° 14	0,028	5.10^6	57.10^6	$1,29.10^{-2}$	$1,70.10^{-2}$	$0,082.10^{-2}$	$1,30.10^{-2}$
N° 15	0,060	1.10^6	20.10^6	$0,031.10^{-2}$	$0,40.10^{-2}$	$0,19.10^{-2}$	$0,75.10^{-2}$
N° 16	0,062	1.10^6	10.10^6	$0,034.10^{-2}$	$0,30.10^{-2}$	$0,19.10^{-2}$	$0,91.10^{-2}$

T A B L E A U XVIII

variations éventuelles des paramètres a et b, dont les valeurs sont malheureusement obtenues de manière assez approximative par les méthodes que nous avons présentées.

6°) Interprétation du facteur de décomposition spectrale.

A partir du diamagnétisme et de l'effet Hall, nous avons pu évaluer le déplacement du niveau de Fermi (Tableaux XVI et XVII) et notre modèle simplifié nous a permis ensuite de calculer le nombre de trous de la bande de valence à 0°K. En supposant que ce nombre de trous soit égal au nombre d'atomes de bore effectivement substitués au carbone nous pouvons calculer le taux de bore "efficace" pour chaque échantillon, c'est-à-dire la proportion d'atomes de carbone remplacés par des atomes de bore dans le réseau graphitique. La figure 24 présente les variations de la valeur moyenne $\overline{g}_s$ du facteur de décomposition spectrale à 295°K et 78°K en fonction du taux de bore efficace. L'examen de cette figure montre que :

- Le facteur moyen de décomposition spectrale diminue très rapidement et tend vers 2,0026 lorsque le taux de bore augmente.

- Pour les échantillons faiblement dopés, le facteur de décomposition spectrale est plus important à 78°K, au contraire pour les échantillons fortement dopés, il diminue avec la température.

- Certains écarts apparaissent entre les résultats issus des échantillons de la première série et de la seconde série. Ils tiennent sans doute à la précision très limitée avec laquelle la position du niveau de Fermi est déterminée à partir des valeurs du coefficient de Hall (n° 2 et 3) d'une part, et du diamagnétisme (n° 16 et 18) d'autre part.

Nous avons également porté sur cette figure les résultats obtenus par WAGONER (11) sur les monocristaux de graphite dopés au bore. La comparaison de ces résultats avec les nôtres fait apparaître un accord raisonnable, sauf en ce qui concerne les échantillons non borés ou très faiblement borés. Le désaccord provient sans doute de ce que l'anisotropie du facteur de décomposition spectrale du graphite est étroitement liée à la position du niveau de Fermi.

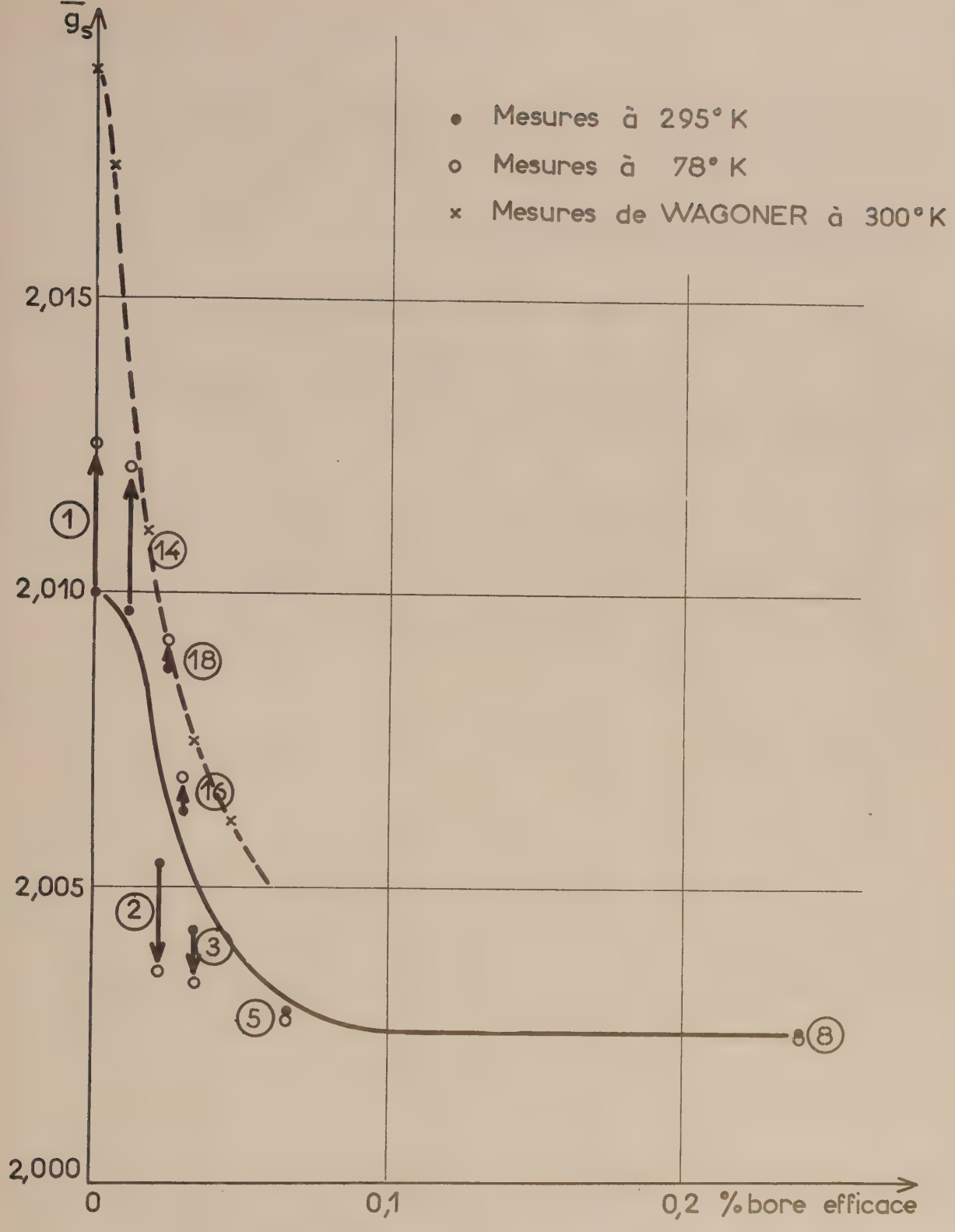

$\overline{g_s}$
• Mesures à 295° K
o Mesures à 78° K
× Mesures de WAGONER à 300° K
2,015
2,010
2,005
2,000
0
0,1
0,2 % bore efficace
1
14
18
16
2
3
5
8

Figure_24_

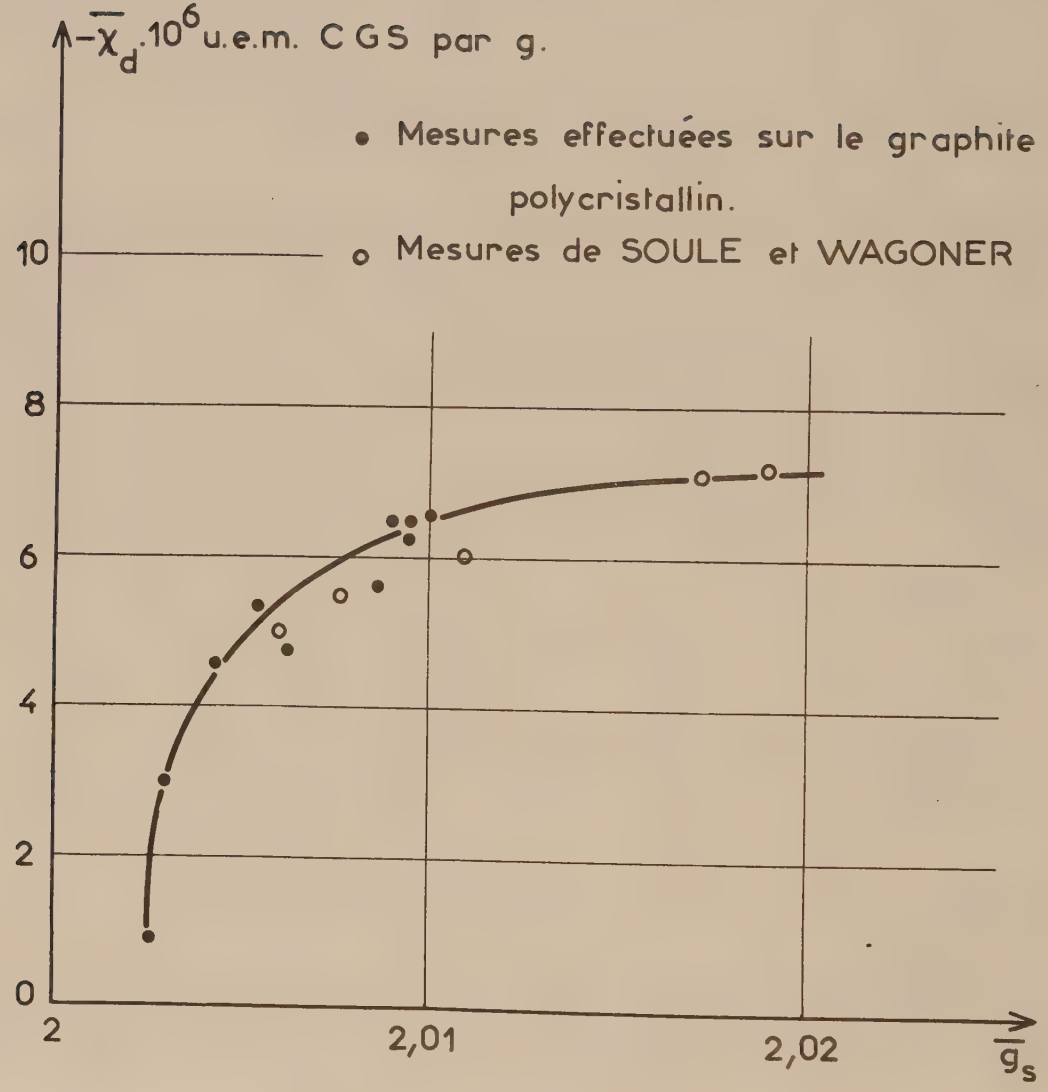

$-\overline{\chi}_d.10^6$ u.e.m. C G S par g.
• Mesures effectuées sur le graphite polycristallin.
o Mesures de SOULE et WAGONER
10
8
6
4
2
0
2
2,01
2,02
$\overline{g}_s$

Figure _ 25 _

Aussi un faible déficit électronique abaisse-t-il suffisamment le niveau de Fermi pour provoquer une diminution importante de cette anisotropie. Comme nous l'avons déjà vu, le graphite artificiel polycristallin que nous avons utilisé n'est pas parfait et contient plus de trous que d'électrons, c'est pourquoi son facteur moyen de décomposition spectrale a une valeur faible par rapport à celle du monocristal.

On a déjà noté une évolution parallèle des anisotropies du facteur de décomposition spectrale et de la susceptibilité diamagnétique. Nous avons donc cherché une corrélation éventuelle entre ces deux grandeurs; la figure 25 représente, pour les échantillons que nous avons étudiés, les variations de la susceptibilité diamagnétique moyenne $\overline{\chi}_d$ à 295°K en fonction du facteur moyen de décomposition spectrale $\overline{g}_s$ mesuré à la même température. Sur la même figure, nous avons également indiqué les résultats de SOULE (9) et de WAGONER (11) relatifs à des monocristaux de graphite dopés. Nous voyons qu'une courbe unique peut rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux. Une telle relation empirique entre $\overline{\chi}_d$ et $\overline{g}_s$ ne semble pas pouvoir se déduire des calculs théoriques de Mc CLURE (12).

C - CONCLUSION

1°) Efficacité du dopage au bore

Nous avons calculé l'efficacité du dopage pour chaque échantillon des deux séries à partir des résultats relatifs à l'effet Hall et au diamagnétisme (Tableau XIX). L'examen de ces résultats montre que l'accord est bon entre les deux séries de résultats et que le pourcentage de bore effectif après traitement à 2300°, 2400° et 2500°C est à peu près identique à celui évalué pour les cokes de brai (1) traités dans le même domaine de température (1).

(1) *Le taux de bore effectif est nettement plus élevé pour l'échantillon n° 8 (boré 3 fois à 2300°C) mais cet échantillon contient peut-être du carbure de bore en quantité non négligeable. Or le carbure de*

(voir suite de la note page suivante)

ECHANTILLONS	Efficacité du dopage	
	Diamagnétisme	Effet Hall
Ière Série (HTT = 2300°C)		
N° 2 Boré 1 fois Retraité 30 minutes	5,6 %	Indéterminé
N° 3 Boré 1 fois Retraité 1 heure	7,55 %	Indéterminé
N° 5 Boré 2 fois Retraité 1 heure	5,9 %	9,5 %
N° 7 Boré 2 fois Retraité 4 heures	5,2 %	7,3 %
N° 8 Boré 3 fois Retraité 1 heure	18,2 %	24 %
2ème Série		
N° 12 1800° 1 heure 30		Indéterminé
N° 13 2000° 1 heure 30	1 %	Indéterminé
N° 14 2200° 1 heure 30	3 %	Indéterminé
N° 15 2400° 1 heure 30	7,2 %	Indéterminé
N° 16 2500° 1 heure 30	7,4 %	7,4 %
N° 17 2600° 1 heure 30	6,75 %	6,7 %
N° 18 2800° 1 heure 30	6,2 %	6,0 %

T A B L E A U XIX

(1) .../... suite de la note de la page précédente
bore est très difficilement attaqué par le mélange sulfonitrique utilisé dans notre méthode de dosage, ce qui peut expliquer la valeur élevée de l'efficacité du dopage calculée pour cet échantillon.

Le bore peut se substituer au carbone lorsqu'il y a création d'une lacune par agitation thermique dans le réseau graphitique. Le nombre de lacunes croît avec la température et la vitesse de diffusion du bore dans le réseau augmente, elle aussi, avec la température. Aussi n'est-il pas surprenant de constater, pour notre seconde série d'échantillons, que le taux de bore substitué au carbone croît avec HTT entre 1800 et 2400°C (Tableau XIX).

Cependant, le pourcentage de bore substitué ne dépasse pas 20 %. Or, SOULE (9) a obtenu une efficacité de dopage d'environ 70 % en traitant à 3000°C pendant une heure un monocristal de graphite saupoudré de bore. Il semble donc que, dans nos expériences, un ou plusieurs phénomènes secondaires empêchent d'atteindre un taux de substitution aussi important. On peut incriminer :

- La méthode d'introduction du bore : il n'est pas sûr que tout l'anhydride borique soit réduit par le carbone. De plus, cette réduction qui se fait uniquement en surface provoque artificiellement aux bords des plans graphitiques des défauts qui pourraient localement favoriser la formation de carbure de bore.

- La présence de défauts structuraux dans le graphite peut être un autre facteur prépondérant; le graphite artificiel et polycristallin possède un nombre de défauts plus important que le monocristal de graphite. Aussi les atomes de bore y diffusent-ils beaucoup moins facilement.

2°) Comparaison entre les propriétés électroniques d'un monocristal de graphite et celles d'un graphite polycristallin.

Tout au long de notre étude, nous avons pu remarquer que les diverses propriétés électroniques d'un graphite polycristallin sont différentes de celles du monocristal. C'est ainsi que la susceptibilité diamagnétique d'un monocristal de graphite à 295°K est $-7,2.10^{-6}$ u.e.m CGS par gramme (22) alors que celle du graphite polycristallin (à la même température) est seulement de $-6,55.10^{-6}$ u.e.m CGS par gramme. La théorie de Mc CLURE (2) permet d'attribuer cette différence des susceptibilités diamagnétiques à un faible décalage du niveau de Fermi dû à l'existence de défauts structuraux. L'étude du coefficient

de Hall et du facteur de décomposition spectrale conduisent au même résultat : notre graphite polycristallin est caractérisé par un déficit électronique que l'on peut évaluer à environ 10^{18} par cm^3. De plus, les porteurs de charges, électrons et trous, paraissent moins mobiles dans le graphite polycristallin.

En effet, l'interprétation de la magnétorésistance nous a permis d'évaluer les mobilités des trous et des électrons (Tableau XVIII). Ces valeurs sont plus faibles que celles déterminées dans le cas du monocristal par SOULE (9) pour des taux de bore substitué équivalents. Le libre parcours moyen des porteurs est ici limité par les défauts de réseau plus nombreux et par les atomes de bore non substitués qui demeurent en position interstitielle dans le réseau. Une étude comparative de ces propriétés électroniques sur un même échantillon, avant et après broyage, permettrait d'étudier ce phénomène d'une manière plus précise.

3°) Influence du dopage au bore sur les propriétés électroniques.

L'introduction du bore dans le réseau graphitique nous a permis de constater que les propriétés électroniques varient dans de larges proportions. C'est ainsi que nous avons obtenu un échantillon (n° 8) dont le diamagnétisme à 295°K est voisin de celui d'un carbone amorphe de HTT inférieure à 1000°C; cependant cet échantillon possède la même structure de bandes que le graphite comme le montrent les résultats relatifs à l'effet Hall et au paramagnétisme.

L'interprétation fondée sur le modèle de SLONCZEWSKI et WEISS simplifié permet d'expliquer l'évolution des propriétés électroniques pour lesquelles le nombre de porteurs joue un rôle prépondérant. L'étude du coefficient de Hall et de la magnétorésistance montre que la mobilité de ces porteurs décroît quand le taux de bore augmente, c'est-à-dire quand le niveau de Fermi s'abaisse.

La variation thermique du coefficient de Hall nous a permis de déterminer la variation du rapport μ_t/μ_e des mobilités en fonction de la température et en fonction du rapport N_e/N_t des nombres de trous et d'électrons.

La comparaison de nos valeurs du facteur de décomposition spectrale avec celles de WAGONER (11) a fait apparaître un accord raisonnable et nous a permis de vérifier la validité de nos résultats. Nous avons vérifié expérimentalement les prévisions théoriques de Mc CLURE (2) (10) sur les variations thermiques du diamagnétisme lorsque varie la position du niveau de Fermi. A partir des résultats concernant l'effet Hall, nous avons pu, dans certains cas, calculer le déplacement du niveau de Fermi (Tableau XVI) et nous avons trouvé des résultats semblables à ceux fournis par l'étude du diamagnétisme (Tableau XVII).

°
° °

B I B L I O G R A P H I E

1 .- G.R. HENNIG - Proc. 4th Carbon Conf. Buffalo 1959 p.221

2 .- J.W. Mc CLURE - Proc.4th Carbon Conf. Buffalo 1959 p.177

3 .- R.O. GRISDALE , A.C. PFISTER & W. VAN ROOSBROECK - Bell System Tech. 30 271-314 (1951)

4 .- J.C. BOWMAN , J.A. KRUMHANSL & J.T. MEERS - Industrial Carbon and Graphite - p. 52 London 1957

5 .- C.A. KLEIN & N.D. STAUB - Proc. 6th Carbon Conf. Pittsburgh 1963 Communication n° 167

6 .- W.V. KOTLENSKY & H.E. MARTENS - Proc. 6th Carbon Conf. Pittsburgh 1963 Communication n° 5

7 .- P. ALBERT & S. PARISOT - Proc. 3rd Carbon Conf. Buffalo 1957 p.467

8.- R.L. SHEPARD , H.S. PATTIN & R.D. WESTBROOK - Bull. Am. Phys. Soc. 2 119 (1956)

9 .- D. E. SOULE - Proc. 5th Carbon Conf. Penn State Tome I p. 13 1961

10.- J.W. Mc CLURE - Phys. Rev. 119 606 (1960)

11.- G. WAGONER - Communication privée à J.W. Mc CLURE & Y. YAFET (12)

12.- J.W. Mc CLURE & Y. YAFET - Proc. 5th Carbon Conf. Penn State 1961 Tome I p. 21

13.- G.J. ARAI & M.A. KANTER - Proc. 6 th Carbon Conf. Pittsburgh 1963 Communication n° 158

14.- A. PACAULT , A. VANKERCHOVEN , J. HOARAU & J. JOUSSOT-DUBIEN J. Chim. Phys. 49 470 (1952)

15.- A. PACAULT, J. DUCHENE & J. BAUDET - C.R. Acad. Sc. 250 3641 (1960)

16.- P. BOTHOREL - C.R. Acad. Sc. 250 2892 et 4120 (1960)

17.- J. CHERVILLE - Thèse de Doctorat - Bordeaux - (1965)

18.- F. BOISARD - C.R. Acad. Sc. 258 549 (1964)

19.- S. GROMB - J. Chim. Phys. - 61 , 864 (1964)

20.- A. PACAULT & A. MARCHAND - J. Chim. Phys. 57 873 (1960)

21.- H. GASPAROUX - Thèse de Doctorat - Bordeaux - (1965)

22.- E. POQUET - Thèse de Doctorat - Bordeaux - (1963)

23.- G. WAGONER - Proc. 4th Carbon Conf. Buffalo 1959 p. 197

24.- C.A. SAUNDERS - Appl. Phys. Letters 4 (8) (1964)

25.- R.T. BATE , J.C. BELL & A.C. BEER - J. Appl. Phys. 82 (5) 806 (1962)

26.- L. S. SINGER & G. WAGONER - Proc. 5th Carbon Conf. Penn State (1961) Tome II p. 65

27.- F. BOY - Thèse de Doctorat - Bordeaux 1965

28.- P. PASCAL - Nouveau Traité de Cimie minérale - Tome VI p. 158 (Masson)

29.- I.G. YOUNG - Anal. Chem. 26 753 (1964)

30.- M. MAZZA - Thèse Ingénieur Docteur- Bordeaux - 1964

31.- R.R. HAERING & P.R. WALLACE - J. Phys. Chem. Solids 3 253 (1957)

32.- D.E. SOULE - Phys. Rev. 112 (3) 698-707 (1958)

33.- J.W. Mc CLURE & L.S. SMITH - Proc. 5th Carbon Conf. Penn State 1961 Tome II p.3

34.- J.P. JAN - Solid State Physics Volume V p. 40 (Academic Press 1957)

35.- SLONCZEWSKI & WEISS - Phys. Rev. 109 272 (1957)

36.- KINCHIN - Proc. Roy. Soc. A. 217 9 (1953)

*
* *

CONCLUSION

°°°

Le travail que nous venons de présenter a donc consisté tout d'abord en une étude des variations thermiques du paramagnétisme de carbones prégraphitiques en cours de graphitation. Nous avons ensuite examiné l'influence du bore sur les propriétés électroniques des carbones, le bore étant, suivant les cas, introduit au moment de la carbonisation (pyrocarbone boré) au cours de la graphitation (coke boré) ou après graphitation du carbone (graphite polycristallin boré). L'ensemble de ce travail nous a permis de dégager certains faits importants que nous allons résumer.

Au cours de la première partie, nous avons montré que, dès que la température de traitement d'un carbone atteint 1600°C, il apparaît un paramagnétisme dû aux électrons de conduction. Un tel paramagnétisme, dont l'existence a été démontrée théoriquement par PAULI n'a pu être mis en évidence par R.P.E. que dans quelques métaux alcalins; il est alors indépendant de la température car la température de dégénérescence du gaz d'électrons ($T_0 = \varepsilon_0/k$) est toujours extrêmement élevée. Au contraire, dans les carbones le gaz d'électrons π n'est pas dégénéré, la température de dégénérescence T_0 étant toujours voisine de la température T de l'expérience. Cette situation exceptionnelle, due au caractère semi-métallique du graphite, nous a permis d'observer un paramagnétisme de PAULI variant en fonction de la température de mesure et sensible à l'évolution de la structure cristallographique des carbones au cours de la graphitation. A partir d'un modèle phénoménologique (modèle du carbone turbostratique)nous avons pu interpréter les variations thermiques du paramagnétisme et contribuer à expliquer le processus de graphitation. Nous avons montré que tant que la température de traitement ne dépasse pas 1900°C, l'organisation bidimensionnelle est prépondérante et se développe

d'autant plus que la durée de traitement est importante; pour les températures de traitement supérieures à 1900°C, l'organisation tridimensionnelle apparaît progressivement et la structure cristallographique du carbone tend vers celle du graphite.

En substituant une quantité importante de bore au carbone dans le réseau graphitique, on élève la température de dégénérescence du gaz d'électrons π qui peut devenir très supérieure à la température ordinaire. Le paramagnétisme observé (pyrocarbones et graphites borés) est alors presque indépendant de la température de mesure. Son étude ne peut plus nous renseigner sur la structure des carbones. Nous avons donc été amenés, pour mieux connaître l'effet du bore, à étudier les autres propriétés électroniques. Les résultats obtenus montrent que "le taux de bore efficace" n'est important que si le carbone est dopé au cours de sa fabrication (pyrocarbones borés); le bore introduit apparait dans ce cas comme un catalyseur de graphitation. L'interprétation des résultats est alors simple et nous a permis de vérifier la validité du modèle C. T. Le problème est, au contraire, apparu plus complexe pour les cokes de brai, où le bore, introduit en cours de graphitation, se substitue mal dans le réseau graphitique. Cependant, nous avons constaté que lorsque la température de traitement est supérieure à 2000°C, il n'est plus possible de négliger les interactions entre les plans graphitiques, confirmant ainsi les résultats acquis dans la première partie de ce travail.

Au dernier chapitre, nous avons montré que, dans un graphite boré, les propriétés électroniques (paramagnétisme, effet Hall) qui dépendent essentiellement des proportions relatives de trous et d'électrons dans le solide sont correctement expliquées à partir d'un modèle simplifié dérivé du modèle de SLONCZEWSKI et WEISS. Nous vérifions de cette manière, a posteriori, les approximations faites dans l'élaboration du modèle du carbone turbostratique.

Nous avons confirmé expérimentalement que les importantes anisotropies caractéristiques de certaines propriétés (diamagnétisme et facteur de décomposition spectrale) disparaissent dès que le niveau de Fermi s'éloigne du sommet de la bande de valence, ainsi que l'avait prévu théoriquement Mc CLURE. En outre, l'interprétation des variations thermiques du coefficient de Hall nous a permis de vérifier que les mobilités des porteurs de charges dépendent de la position du

niveau de Fermi et de préciser les variations de ces mobilités en fonction de la température.

Nous avons contribué, en définitive, à élucider certains points du processus de graphitation. Nous nous sommes attachés à interprêter d'une manière quantitative les faits expérimentaux et nous avons pu ainsi, dans de nombreux cas, préciser les caractéristiques des modèles électroniques représentatifs des divers carbones. L'étude systématique des propriétés des membres de cette famille de solides nous a permis de mettre en évidence certains traits de l'évolution des modèles au cours de la graphitation. Nous avons cependant rencontré quelques difficultés pour interprêter d'une part les variations thermiques du paramagnétisme des carbones turbostratiques et d'autre part le coefficient de Hall des cokés dopés au bore. Dans les deux cas, nous avons été conduits à émettre l'hypothèse de l'existence d'une bande d'impureté.

Mais cette notion de bande d'impureté ne permet qu'une représentation schématique de l'hétérogénéité microscopique fondamentale de la substance et peut n'être qu'une approximation peu satisfaisante. En effet, tout au long de cette étude, nous avons utilisé les notions classiques de la théorie de l'état solide qui impliquent une structure cristalline quasi parfaite des substances étudiées. Or, les carbones prégraphitiques ne sont pas des solides homogènes possédant une vraie structure cristalline : aussi ne doit-on pas s'attendre à pouvoir rendre compte facilement de la totalité des faits expérimentaux. C'est pourquoi les résultats obtenus apparaissent somme toute satisfaisants. La résolution complète des problèmes posés par les carbones et le processus de graphitation ne peut toutefois être espérée que dans le cadre d'études générales, tant expérimentales que théoriques, des propriétés électroniques des solides à structures cristallines mal organisées et dépourvues d'ordre à "longue distance".

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

APPLICATION DE LA SPECTROGRAPHIE DES RAYONS X A L'ETUDE DE LA LIAISON METALLIQUE

========

Vu et approuvé
Bordeaux, le mai 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences
R. CALAS

Vu et permis d'imprimer
Bordeaux, le mai 1965
Le Recteur de l'Académie de Bordeaux
J. BABIN

Imprimé en Offset

EDITIONS BERGERET
2, rue Bergeret
BORDEAUX